



**SKRIPSI**

**PENGARUH KOMPOSISI TERHADAP PERILAKU MEMBRAN  
KOMPOSIT PVA/KITOSAN/GRAFIN OKSIDA YANG TERIKAT  
SILANG ASAM SULFAT**

**SELVY MALITA MUNARSETYA MAKSUM  
NRP. 1411100045**

**Dosen Pembimbing  
Drs. Eko Santoso, M.Si**

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2015**



**SCRIPT**

**INFLUENCE OF COMPOSITION ON BEHAVIOUR OF  
PVA/CHITOSAN/GRAPHENE OXIDE COMPOSITE MEMBRANE  
CROSSLINKED SULPHATE ACID**

**SELVY MALITA MUNARSETYA MAKSUM  
NRP. 1411100045**

**Supervisor  
Drs. Eko Santoso, M.Si**

**CHEMISTRY DEPARTMENT  
FACULTY OF MATHEMATICS AND SCIENCES  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
SURABAYA  
2015**

**PENGARUH KOMPOSISI TERHADAP PERILAKU  
MEMBRAN KOMPOSIT PVA/KITOSAN/GRAFIN  
OKSIDA YANG TERIKAT SILANG ASAM SULFAT**

**SKRIPSI**

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat  
Memperoleh Gelar Sarjana Sains  
pada  
Program Studi S-1 Jurusan Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu pengetahuan Alam  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya

Oleh :

**SELVY MALITA MUNARSETYA MAKSUM  
NRP. 1411100045**

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN  
ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2015**

**LEMBAR PENGESAHAN**

**PENGARUH KOMPOSISI TERHADAP PERILAKU  
MEMBRAN KOMPOSIT PVA/KITOSAN/GRAFIN  
OKSIDA YANG TERIKAT SILANG ASAM SULFAT**

**SKRIPSI**

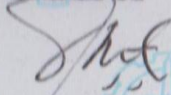
Disusun oleh :

**SELVY MALITA MUNARSETYA MAKSUM**  
**NRP. 1411 100 045**

Surabaya, 25 Juni 2015

Disetujui oleh Pembimbing

**SKRIPSI**



**Drs. Eko Santoso, M.Si**

**NIP. 19640115 1989101 1 001**

**Mengetahui**

**Ketua Jurusan Kimia,**



**Hamzah Fansuri, Ph.D**

**NIP. 19691017 199412 1 001**



# **PENGARUH KOMPOSISI TERHADAP PERILAKU MEMBRAN KOMPOSIT PVA/KITOSAN/GRAFIN OKSIDA YANG TERIKAT SILANG ASAM SULFAT**

**Nama** : Selvy Malita M.M  
**NRP** : 1411100045  
**Jurusan** : Kimia FMIPA-ITS  
**Dosen Pembimbing** : Drs. Eko Santoso, M.Si

## **ABSTRAK**

Membran komposit PVA/Kitosan untuk aplikasi *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) dari PVA dan kitosan dengan variasi komposisi (1:5; 2:4; 3:3; 4:2; 5:1) yang terikat silang asam sulfat telah berhasil disintesis. Komposisi PVA/Kitosan terbaik dari uji TGA dan uji tarik yaitu 3:3. Penambahan kitosan menyebabkan tingginya nilai *tensile strength*, namun menurunkan nilai *break elongation*. Penambahan PVA menyebabkan suhu onset meningkat dan persen *weight loss* menurun. Penambahan variasi Grafin Oksida (GO) (0-2 %) bertujuan mengetahui pengaruh terhadap *water uptake*, *methanol uptake* dan konduktivitas proton. Persentase *water uptake* meningkat seiring bertambahnya kadar GO dan persentase *methanol uptake* menurun hingga kadar GO 1,5 % dan meningkat pada kadar GO 2 %. Nilai konduktivitas proton tertinggi yaitu  $1,177 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  (1,5 % GO).

**Kata Kunci** : Membran, Kitosan, PVA, Grafin Oksida, Asam Sulfat, DMFC, Konduktivitas proton.

# **INFLUENCE OF COMPOSITION ON BEHAVIOUR OF PVA/CHITOSAN/GRAPHENE OXIDE COMPOSITE MEMBRANE CROSSLINKED SULPHATE ACID**

**Name** : Selvy Malita M.M  
**NRP** : 1411100045  
**Department** : Kimia FMIPA-ITS  
**Supervisor** : Drs. Eko Santoso, M.Si

## **ABSTRACT**

PVA/Chitosan composite membrane for application Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) of PVA and chitosan with various in composition (1:5; 2:4; 3:3; 4:2; 5:1), which were crosslinked sulfuric acid have been synthesized. The best PVA/Chitosan composition based on TGA and tensile strength test is 3:3. The addition of chitosan causes high tensile strength values, but it lowering the value of the break elongation. The addition of PVA causes the onset temperature increases and percent weight loss decreases. The addition of Graphene Oxide (GO) variation (0-2 %) to determine the effect on the water uptake, methanol uptake and proton conductivity. The percentage of water uptake increased with increasing levels of GO and the percentage of methanol uptake decreased to 1,5 % GO levels and increases in the levels of GO 2 %. The highest proton conductivity value is  $1,177 \times 10^{-3} \text{ S / cm}$  (1,5 % GO).

**Keywords** : Membrane, Chitosan, PVA, Graphene Oxide, Sulfuric Acid, DMFC, Proton Conductivity.

## KATA PENGANTAR

*Alhamdulillahirobbil'alamin.* Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga Skripsi berjudul **“Pengaruh Komposisi Terhadap Perilaku Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafin Oksida yang Terikat Silang Asam Sulfat”** dapat diselesaikan dengan baik. Tulisan ini tidak akan terwujud dengan baik tanpa bantuan dan dukungan dari semua pihak. Untuk itu penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Drs. Eko Santoso, M.Si, selaku Dosen Pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penyusunan makalah tugas akhir ini.
2. Lukman Atmaja, M.Si, Ph.D, selaku Ketua Laboratorium Kimia Material dan Energi atas fasilitas di Laboratorium yang telah diberikan.
3. Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D, selaku Ketua Jurusan Kimia atas fasilitas yang telah diberikan.
4. Semua Dosen di Jurusan Kimis ITS atas segala ilmu dan motivasi yang telah diberikan
5. Kedua orang tua dan semua Saudaraku tercinta yang selalu memberi dukungan, doa, serta semangat yang tiada henti.
6. Asadian Puja Enggita sebagai partner kerja yang selalu membantu hingga skripsi ini terselesaikan.
7. Teman-teman ChemITS yang sudah memberi semangat dan dukungan.
8. Semua pihak yang sudah membantu.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa penulisan naskah Skripsi ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu, penulis terbuka terhadap kritik dan saran yang membangun. Semoga Skripsi ini memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, 25 Juni 2015

Penulis

## DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	iv
ABSTRAK.....	v
ABSTRACT.....	vi
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	5
1.3 Tujuan Penelitian.....	5
1.4 Batasan Masalah.....	5
1.5 Manfaat Penelitian.....	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Sel Bahan Bakar ( <i>Fuel Cell</i> ).....	7
2.2 Prinsip Kerja DMFC.....	9
2.3 Polimer Elektrolit Membran untuk Aplikasi DMFC.....	11
2.4 Faktor yang Mempengaruhi Kinerja Membran.....	11
2.4.1 Penyerapan Air pada Membran ( <i>Water Uptake</i> ).....	11
2.4.2 Ketebalan.....	12
2.5 Kitosan.....	13
2.6 Poli Vinil Alkohol (PVA).....	14



2.7 Grafit Oksida (GO).....	15
2.8 Karakterisasi Membran PVA/Kitosan/Grafin Oksida.....	16
2.8.1 Analisis <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FTIR).....	16
2.8.2 <i>Thermogravimetric Analysis</i> (TGA).....	18
2.8.3 Uji Tarik ( <i>Tensile Strength</i> ).....	19
2.8.4 <i>Water Uptake</i> dan <i>Methanol Uptake</i> .....	20
2.8.5 Uji Konduktivitas Proton dengan EIS.....	21
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	23
3.1 Alat dan Bahan.....	23
3.1.1 Alat.....	23
3.1.2 Bahan.....	23
3.2 Prosedur Penelitian.....	23
3.2.1 Sintesis Grafin Oksida.....	23
3.2.2 Proses Melarutkan GO dalam Air.....	24
3.2.3 Penentuan Komposisi Membran komposit PVA/Kitosan.....	24
3.2.4 Proses Mengikat Silang Membran Komposit PVA/Kitosan dengan Asam Sulfat.....	24
3.2.5 Karakterisasi Membran Komposit PVA/Kitosan.....	24
3.2.6 Pembuatan Membran PVA/Kitosan/GO dengan Komposisi PVA:Kitosan = 3:3.....	25
3.2.7 Karakterisasi Grafit dan Grafin Oksida dengan FTIR.....	25
3.2.8 <i>Water Uptake</i> dan <i>Methanol Uptake</i> .....	26
3.2.9 Pengukuran Konduktivitas Proton.....	26



BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	27
4.1 Sintesis Grafin Oksida (GO).....	27
4.2 Penentuan Komposisi Membran PVA/Kitosan.....	32
4.3 Karakterisasi Membran Komposit PVA/Kitosan.....	34
4.3.1 Uji Ketahanan Termal Membran dengan TGA.....	34
4.3.2 Uji Tarik Membran.....	37
4.4 Pembuatan Membran komposit PVA/Kitosan/GO.....	40
4.5 <i>Water Uptake</i> dan <i>Methanol Uptake</i> .....	41
4.6 Konduktivitas Proton.....	44
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	51
5.1 Kesimpulan.....	51
5.2 Saran.....	51
DAFTAR PUSTAKA.....	53
LAMPIRAN.....	63

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Hasil <i>tensile strength</i> dan <i>break elongation</i> membran PVA/kitosan/GO.....	20
Tabel 4.1	Hasil Persentase <i>Weight Loss</i> membran PVA/Kitosan.....	35
Tabel 4.2	Hasil uji tarik membran PVA/Kitosan.....	37
Tabel 4.3	Hasil uji <i>water uptake</i> dan <i>methanol uptake</i> ...	42
Tabel 4.4	Hasil konduktivitas proton.....	46
Tabel D.1	Massa Kitosan dan PVA dalam membran Komposit.....	69
Tabel E.1	Massa Grafin Oksida dalam membran komposit.....	70
Tabel I.1	Nilai Water Uptake membran komposit PVA/Kitosan/GO.....	81
Tabel I.2	Nilai <i>methanol uptake</i> membran komposit PVA/Kitosan/GO.....	82
Tabel J.1	Data nilai konduktivitas proton.....	83

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Skema kerja <i>Fuel Cell</i> .....	8
Gambar 2.2	Skema kerja DMFC.....	10
Gambar 2.3	Struktur kitosan dari kitin.....	14
Gambar 2.4	Struktur PVA.....	15
Gambar 2.5	Struktur Grafin Oksida.....	16
Gambar 2.6	Spektra FTIR dari Grafit dan Grafit Oksida.	18
Gambar 2.7	Hasil TGA dari membran PVA/Kitosan/SGO.....	19
Gambar 4.1	Hasil larutan setelah penambahan $\text{KMnO}_4$ ...	28
Gambar 4.2	Residu Grafit Oksida.....	29
Gambar 4.3	Spektra FTIR (a) grafit, (b) grafit oksida (Jiang dan Manthiram, 2013) dan (c) grafit oksida penelitian ini.....	30
Gambar 4.4	Reaksi Grafit menjadi Grafit Oksida.....	31
Gambar 4.5	Membran PVA/Kitosan setelah diikat silang dengan $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M.....	33
Gambar 4.6	Ikatan silang membran komposit PVA/Kitosan dengan $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	34
Gambar 4.7	Grafik TGA membran PVA/Kitosan perubahan persen massa terhadap suhu.....	36
Gambar 4.8	Grafik TGA membran PVA/Kitosan perubahan massa terhadap suhu.....	36
Gambar 4.9	Uji tarik membran dengan alat STROGRAPH.....	39
Gambar 4.10	Membran komposit PVA/Kitosan/GO, (A) GO 0%, (B) GO 0,5%, (C) GO 1%, (D) GO 1,5% dan (E) GO 2%.....	41
Gambar 4.11	Grafik <i>water uptake</i> dan <i>methanol uptake</i> terhadap kadar GO.....	43

Gambar 4.12	Kurva Nyquist dari membran komposit PVA/Kitosan/GO.....	45
Gambar 4.13	Grafik konduktivitas proton terhadap kadar GO.....	47
Gambar 4.14	Lewatnya proton pada membran dengan mekanisme <i>Grotthuss</i> .....	48
Gambar 4.15	Lewatnya proton pada membran dengan mekanisme <i>Vehicle</i> .....	48
Gambar 4.16	(A) Alat EIS dan (B) Elektroda penjepit membran.....	49
Gambar F.1	Spektra Inframerah Grafit.....	71
Gambar F.2	Spektra Inframerah Grafit Oksida.....	72
Gambar G.1	Termogram TGA membran komposit PVA:Kitosan = 1:5.....	73
Gambar G.2	Termogram TGA membran komposit PVA:Kitosan = 2:4.....	74
Gambar G.3	Termogram TGA membran komposit PVA:Kitosan = 3:3.....	75
Gambar G.4	Termogram TGA membran komposit PVA:Kitosan = 4:2.....	76
Gambar G.5	Termogram TGA membran komposit PVA:Kitosan = 5:1.....	77
Gambar H.1	Data uji tarik membran komposit PVA:Kitosan = 1:5.....	78
Gambar H.2	Data uji tarik membran komposit PVA:Kitosan = 2:4.....	78
Gambar H.3	Data uji tarik membran komposit PVA:Kitosan = 3:3.....	79
Gambar H.4	Data uji tarik membran komposit PVA:Kitosan = 4:2.....	79



Gambar H.5	Data uji tarik membran komposit PVA:Kitosan = 5:1.....	80
Gambar J.1	Kurva Nyquist membran PVA/Kitosan/GO 0 %.....	84
Gambar J.2	Kurva Nyquist membran PVA/Kitosan/GO 0,5 %.....	84
Gambar J.3	Kurva Nyquist membran PVA/Kitosan/GO 1 %.....	85
Gambar J.4	Kurva Nyquist membran PVA/Kitosan/GO 1,5 %.....	85
Gambar J.5	Kurva Nyquist membran PVA/Kitosan/GO 2 %.....	86



## BIOGRAFI



Penulis dilahirkan di Surabaya, 01 September 1993, merupakan anak kedua dari tiga bersaudara dari Bapak Mochammad Maksum dan Ibu Moenarsih. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu SD Negeri Ketabang 5 Surabaya, SMP Negeri 3 Surabaya dan SMA Negeri 5 Surabaya. Penulis diterima di Jurusan Kimia FMIPA ITS melalui jalur

SNMPTN Undangan dan terdaftar dengan NRP 1411100045. Penulis mengambil bidang minat Kimia Material dan Energi dibawah bimbingan Drs. Eko Santoso, M.Si. Penulis pernah melakukan kerja praktek di LIPI Bandung. Penulis dapat dihubungi melalui email [situlita@yahoo.com](mailto:situlita@yahoo.com).

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Perkembangan peradaban umat manusia telah memicu meningkatnya konsumsi penggunaan energi sepanjang waktu. Bahan bakar fosil mendominasi pemakaian bahan bakar oleh manusia di seluruh dunia. Ketergantungan masyarakat duniapun semakin besar terhadap sumber energi ini (Akhadi, 2009).

Permasalahan yang tengah terjadi di Indonesia saat ini adalah jumlah produksi bahan bakar yang ada tidak dapat mengimbangi jumlah kebutuhan energi bahan bakar setiap harinya (Rama, 2007). Penyebab dari masalah tersebut karena bahan bakar minyak bumi merupakan sumber daya alam yang tidak dapat diperbarui, sehingga untuk mendapatkan kembali diperlukan waktu hingga ratusan juta tahun lamanya (Direktorat Jenderal Listrik dan Pemanfaatan Energi, 2006). Selain itu, emisi yang dihasilkan dari pembakaran bahan bakar fosil seperti gas SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, dan CO merupakan gas beracun yang dapat mencemari lingkungan dan menimbulkan efek rumah kaca (Rhim, 2004). Oleh karena itu dibutuhkan inovasi pembuatan sumber energi yang dapat diperbarui sekaligus ramah lingkungan.

Salah satu sumber energi menjanjikan yang dapat menjadi solusi untuk mengatasi pencemaran lingkungan dan krisis energi di masa depan adalah sel bahan bakar (*fuel cell*). Sel bahan bakar adalah sel elektrokimia yang dapat mengubah energi kimia menjadi energi listrik dari reaksi elektrokimia. Reaksi ini menghasilkan listrik, air dan panas dari reaksi bahan bakar dan oksigen tanpa adanya pembakaran, sehingga sangat mengurangi adanya polusi dan timbulnya ledakan (Li dkk., 2003).

Terdapat berbagai macam sel bahan bakar. Salah satunya yaitu *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC). DMFC merupakan sel bahan bakar yang menggunakan sumber energi berupa metanol. Keuntungan dari penggunaan DMFC yaitu memiliki kepadatan

energi yang lebih tinggi daripada baterai Li-ion (Ahmed, 2011), rangkainnya cukup sederhana, penyimpanan yang mudah, suhu operasi yang relatif rendah, sumber energi dapat diperbarui dan emisi yang dihasilkan rendah (Zhiwei Yang dkk., 2004). Pada DMFC ini masih terdapat berbagai permasalahan, salah satunya pada membran penukar proton (PEM) yang digunakan. Selama ini membran yang sudah banyak digunakan belum memberikan hasil yang optimal untuk kinerja DMFC. Salah satu membran yang dikomersialkan yaitu membran Nafion.

Nafion umumnya digunakan karena stabilitas kimia, sifat mekanika dan elektrokimia yang sangat baik serta kelembaban rendah (<30%) (Zhou dkk., 2004). Namun, saat ini harga Nafion dipasaran masih sangat mahal, sehingga akan menjadi kendala jika dikembangkan di Indonesia. Selain itu, Nafion memiliki konduktivitas proton tinggi hanya pada suhu kamar ( $\sim 0,1$  S/cm), ketika suhu tinggi kemampuan konduktivitas protonnya menurun yang menyebabkan kinerja DMFC juga menurun (Alberti dkk., 2001), sehingga dapat disimpulkan bahwa membran Nafion murni tidak cocok digunakan untuk DMFC. Oleh karena itu pada saat ini banyak penelitian yang mengembangkan bahan polimer yang lebih murah dan mudah didapat untuk menggantikan fungsi dari Nafion.

Bahan - bahan polimer tersebut seperti Kitosan dan PVA. Kitosan merupakan polimer linear yang tidak beracun, mudah terurai dan polielektrolit kationik karena memiliki gugus amina yang bermuatan positif (Munawaroh dan Hastuti, 2013), selain gugus amina ada juga gugus hidroksil primer dan sekunder. Adanya gugus fungsi tersebut menyebabkan kitosan memiliki reaktivitas kimia yang tinggi dan memungkinkan untuk dilakukan modifikasi kimia termasuk reaksi beragam dengan menggunakan agen pengikat silang. Kelebihannya dapat digunakan sebagai bahan bioplastik, yaitu plastik yang dapat terdegradasi dan tidak mencemari lingkungan (Putu, 2007).

Poli (vinil) alkohol (PVA) adalah salah satu polimer penghambat metanol terbaik karena memiliki selektivitas yang tinggi terhadap air dan metanol. PVA menunjukkan nilai



permeabilitas metanol dua kali lipat lebih rendah daripada membran Nafion. Selain itu, keuntungan dari PVA yaitu *biodegradable*, murah, memiliki kekuatan mekanik dan kimia yang sangat tinggi serta stabilitas termal yang baik (Pandey dkk., 2014).

Penelitian menggunakan bahan polimer PVA dan kitosan telah banyak dilakukan. Salah satunya penelitian menggunakan kitosan yang dilakukan Osifo dan Masala (2010). Membran kitosan yang diikat silang dengan asam sulfat dibandingkan dengan Nafion 117 dalam kinerja DMFC. Nafion 117 menunjukkan hambatan proton lebih tinggi yaitu 284 s/cm daripada membran kitosan 204 s/cm. Fluks proton yang melintasi membran kitosan sebesar  $2,73 \text{ mol/cm}^2\text{s}$  dan  $1,12 \text{ mol/cm}^2\text{s}$  untuk Nafion. Selain itu, untuk meningkatkan konduktivitas proton sebuah membran, beberapa penelitian menggunakan bahan anorganik yang ditambahkan ke dalam sebuah membran untuk meningkatkan sifat selektif terhadap proton. Beberapa penelitian menggunakan bahan anorganik seperti  $\text{SiO}_2$ , zeolit, MMT dan polipirol, (Kim dkk., 2004; Banarjee dkk., 2014). Kim dkk.(2007) melaporkan nilai permeabilitas metanol menurun dari  $1,95 \times 10^{-6}$  menjadi  $1,26 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  ketika MMT 5 % berat Namun, konduktivitas proton menurun secara linier (0,096-0,077 S/cm) ketika material MMT meningkat dari 0 sampai 10 % berat di dalam Nafion. Pada penelitian lain Chien dkk (2011) menyebutkan suatu membran yang ditambahkan dengan material anorganik menjadi rapuh dan kurang konduktif, hal ini dikarenakan beban yang tinggi dari bahan anorganik tersebut. Semua penelitian yang dikembangkan dilakukan untuk mencapai tujuan yang sama yaitu menurunkan permeabilitas metanol. Namun, pendekatan tersebut sering secara signifikan mengurangi konduktivitas proton.

Banyak penelitian berusaha menemukan bahan-bahan baru untuk meningkatkan konduktivitas proton. Salah satunya yaitu Grafen Oksida (GO). GO merupakan bahan organik yang banyak digunakan untuk beberapa aplikasi karena mempunyai sifat termal dan mekanik yang luar biasa. Lembaran grafen oksida dapat

disebut sebagai bahan ampifilik dengan daerah hidrofilik yang mengandung gugus, hidroksil, karboksilat, epoksida dan daerah hidrofobik yang terdiri dari karbon  $sp^2$  (Geim dan Novoselov, 2007). Banyaknya gugus fungsi pada permukaan GO dapat digunakan sebagai situs penahan. GO merupakan insulator elektronik dengan konduktivitas diferensial. Membran yang digabungkan dengan GO memberikan nilai konduktivitas proton yang tinggi, hal ini dikarenakan adanya ikatan hidrogen pada GO. Gugus fungsi seperti asam karboksilat dan ikatan hidrogen antar molekul memberikan tambahan jalur untuk memperbanyak proton (Xue dkk., 2014). Selain itu, GO yang dicampur dengan komposit polimer telah menunjukkan kapasitas yang unggul dan siklus hidup yang panjang dalam kapasitor (Chen dkk., 2011).

Beberapa penelitian menunjukkan perubahan yang signifikan dari penambahan GO pada beberapa membran. Membran Nafion digabungkan dengan GO yang tersulfonasi (0,5 % berat) menunjukkan suatu peningkatan konduktivitas proton hingga 66 % dan secara signifikan mengurangi permeabilitas metanol hingga 35 % (Choi dkk., 2011). Penelitian lain melaporkan penggabungan 0,5 % berat GO dengan Poliimida tersulfonasi (SPI) menyebabkan peningkatan selektivitas yang signifikan (konduktivitas proton / permeabilitas metanol) menjadi 1,5 kali lipat lebih besar dari membran Nafion 117 dan 7 kali lipat lebih besar dari membran SPI murni pada suhu 30 °C, sedangkan kekuatan tarik meningkat 76 % dengan penambahan 0,9 % berat GO (Tseng dkk., 2011).

Pada penelitian ini dibuat membran PVA/Kitosan yang diikat silang dengan asam sulfat dengan menambahkan grafin oksida untuk meningkatkan konduktivitas proton. Grafin oksida ditambahkan kedalam membran dengan variasi 0-2 % berat membran. Penambahan GO dilakukan dengan metode pencampuran dengan mendispersikan GO terlebih dahulu kedalam air.



## 1.2 Rumusan Masalah

Permasalahan pada penelitian ini yaitu :

- Bagaimana pengaruh komposisi pembuatan komposit membran PVA/Kitosan dengan pengikat silang Asam Sulfat terhadap sifat mekanika dan sifat termal?
- Bagaimana pengaruh penambahan grafin oksida pada membran PVA/Kitosan dengan pengikat silang Asam sulfat terhadap beberapa sifat membran yang meliputi *water uptake*, *methanol uptake* dan konduktivitas proton?

## 1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan membuat membran komposit yang terikat silang asam sulfat dengan komposisi PVA/Kitosan/GO terbaik yang diketahui dengan melakukan uji kuat tarik, ketahanan termal, *water uptake*, *methanol uptake*, dan konduktivitas proton.

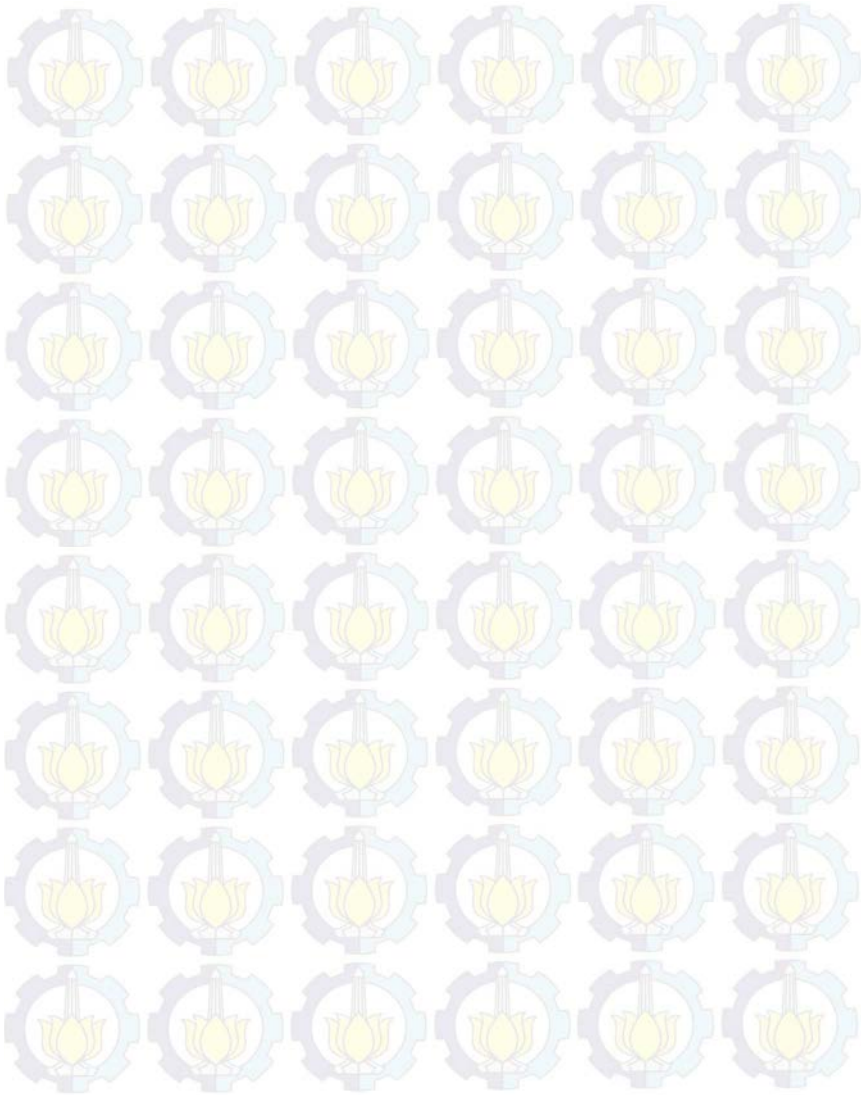
## 1.4 Batasan Masalah

Batasan masalah pada penelitian ini yaitu perilaku membran yang meliputi kuat tarik, ketahanan termal, *water uptake*, *methanol uptake* dan konduktivitas proton.

## 1.5. Manfaat Penelitian

Menghasilkan membran komposit PVA/Kitosan/GO terikat silang asam sulfat yang diharapkan memiliki nilai konduktivitas proton yang tinggi sehingga dapat diaplikasikan ke dalam rangkain *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC).

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***



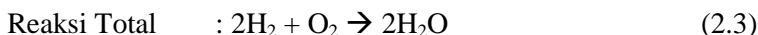
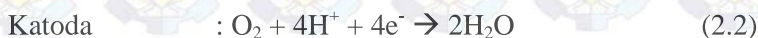
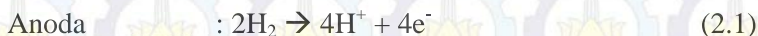
## BAB II

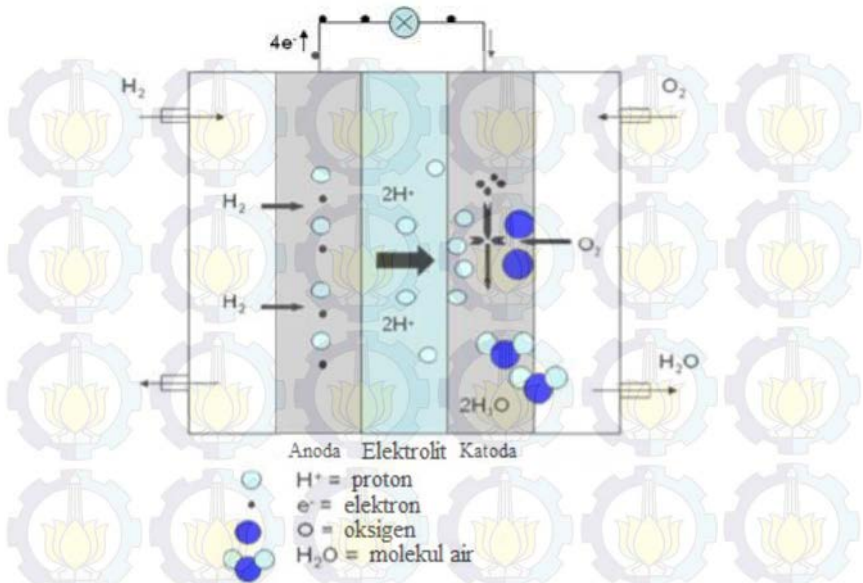
### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Sel Bahan Bakar (*Fuel Cell*)

*Fuel Cell* adalah sel elektrokimia yang mengubah energi kimia menjadi energi listrik. *Fuel cell* pertama kali ditemukan oleh Sir William Grove pada tahun 1839, namun pada saat itu belum dikembangkan karena dibatasi biaya yang tinggi, ketersediaan bahan dan efisiensi operasional yang rendah (Kelley dkk., 2000). Kelebihan dari penggunaan *fuel cell* yaitu mampu menghasilkan efisiensi sumber listrik yang lebih tinggi (maksimal 70 %), bahan bakar terbarukan dan ramah lingkungan.

*Fuel cell* berkerja dengan prinsip pembakaran listrik-kimiawi. Terdapat dua elektroda yaitu katoda dan anoda yang dipisahkan oleh elektrolit, elektrolit hanya menghantarkan ion sedangkan elektron tidak dapat melewati elektrolit, jadi elektrolit bukan penghantar listrik. Pada anoda dialirkan bahan bakar secara tarsus-menerus sedangkan pada katoda dialirkan oksigen. Molekul-molekul gas yang dialirkan akan berubah menjadi ion karena adanya katalisator pada elektroda. Reaksi pada anoda menghasilkan elektron bebas dan pada katoda, elektron bebas akan diikat. Agar proses listrik-kimiawi dapat berlangsung, elektron bebas yang terjadi dialirkan keluar melalui penghantar menuju anoda.. Panas yang dihasilkan dari reaksi kimia harus terus menerus dibuang agar energi listrik dapat terbentuk secara kontinyu (Suhada, 2011). Di dalam proses *fuel cell* yang ditunjukkan pada Gambar 2.1 reaksi kimia yang terjadi terdapat pada persamaan 2.1, 2.2 dan 2.3.





Gambar 2.1 Skema kerja Fuel Cell

(Barbir, 2012)

Terdapat enam jenis *fuel cell* berbeda yang telah diteliti. Setiap jenis *fuel cell* telah diklasifikasikan terutama berdasarkan pada elektrolit yang digunakan, keterbatasan output daya, suhu operasi, dan ukuran dari sistem *fuel cell*. Enam jenis *fuel cell* yang telah diteliti yaitu :

1. *Alkaline Fuel Cell* (AFC)
2. *Phosphoric Acid Fuel Cell* (PAFC)
3. *Solid Oxide Fuel Cell* (SOFC)
4. *Molten Carbonate Fuel Cell* (MCFC)



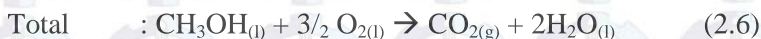
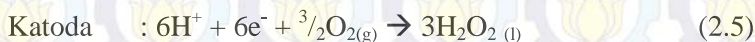
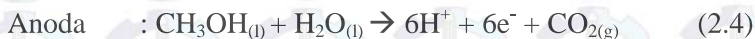
## 5. *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* (PEMFC)

### 6. *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) (Carrette dkk., 2000)

Fuel Cell jenis PEMFC dan DMFC merupakan jenis *fuell cell* yang paling banyak digunakan.

#### 2.2 Prinsip Kerja DMFC

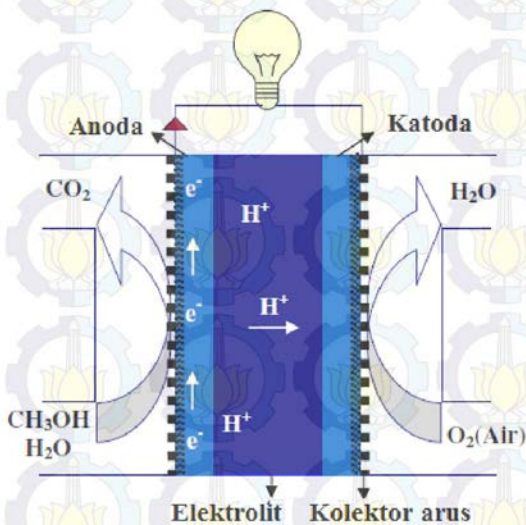
Prinsip kerja dari *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) yaitu reaksi redoks. Pada anoda terjadi oksidasi metanol dan pada katoda terjadi reduksi oksigen. Proton dilepaskan selama proses oksidasi metanol melalui membran pertukaran proton (PEM) menuju katoda. Karena membran tidak dapat menghantarkan listrik, elektron bebas yang dihasilkan dari oksidasi metanol tersebut melewati sirkuit eksternal berupa kawat yang dapat menghantarkan listrik menuju katoda dan menghasilkan listrik. Pada katoda, hidrogen yang melalui sebuah membran akan bereaksi dengan oksigen dan elektron membentuk air. Reaksi yang terjadi pada sistem DMFC ditunjukkan pada persamaan 2.4, 2.5 dan 2.6 :



Pt-Ru (Platinum-Ruthenium) merupakan katalis yang dianggap paling baik yang digunakan pada anoda dan Pt (Platinum) dianggap sebagai katalis yang paling baik untuk katoda (Goodenough dkk., 1990). Katalis tersebut sering dicampur dengan karbon hitam untuk meningkatkan daerah reaksi. Fungsi dari membran polimer pada DMFC adalah sebagai pemisah antara anoda dan katoda dan juga menimbulkan reaksi kimia ketika reaksi elektrokimia terjadi.



Membran terjepit diantara elektroda untuk membentuk *Membrane Electrode Assembly* (MEA) dan ditempatkan pada rangkain sel bahan bakar. Kriteria membran yang ideal untuk aplikasi DMFC antara lain dapat tahan pada temeperatur tinggi, memberikan hambatan yang sangat kecil untuk transfer proton, isolator elektron, pemisah bahan kimia yang baik antara anoda dan katoda, memiliki kuat mekanik yang baik dan murah. Skema kerja sistem DMFC ditunjukkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Skema kerja DMFC

(Schultz dkk., 2001)

### 2.3 Polimer Elektrolit Membran untuk Aplikasi DMFC

Kinerja yang baik dari sel bahan bakar sangat tergantung dari peran komponen-komponen yang ada didalamnya, salah satunya yaitu membran. Peran membran dalam sel bahan bakar mempengaruhi pada proses elektrokimia. Membran yang digunakan harus mempunyai kriteria ideal untuk aplikasi DMFC.

Sifat yang diinginkan dari bahan yang dipilih sebagai membran untuk aplikasi sel bahan bakar adalah sebagai berikut :

- Tinggi konduktivitas proton dan tidak konduktivitas elektronik
- Stabilitas elektrokimia dan kimia pada temperatur tinggi di kedua lingkungan (anoda dan katoda)
- Kekuatan mekanika yang memadai, tahan terhadap pembengkakan pelarut
- Penghalang yang memadai untuk oksidan dan permeasi bahan bakar
- Biaya yang efektif dan bahan mudah didapat

(Roelofs, 2010)

## **2.4 Faktor yang Mempengaruhi Kinerja Membran**

### **2.4.1 Penyerapan Air pada Membran (*Water Uptake*)**

Salah satu fungsi penting dari membran dalam sel bahan bakar adalah interaksi membran dengan air dan penyerapan air di dalam membran. Selama proses penyerapan air suatu membran bisa mengalami pembengkakan antara 20-50 %. Secara langsung proses pemisahan dalam membran terjadi karena adanya gugus hidrofobik dan gugus hidrofilik pada membran tersebut. Ketika membran dalam kondisi terhidrasi, terbentuk gugus ion hidrofilik yang terhubung melalui jalur air. Ini membentuk jaringan air. Gugus hidrofilik mengandung kelompok  $\text{SO}_3^-$  terlarut, air dan kation. Jaringan air ini terkandung dalam gugus hidrofilik dan memiliki konduktivitas proton tinggi menyerupai larutan elektrolit (Neergat dkk., 2003).

Proton yang melewati membran dikarenakan adanya kandungan air pada membran. Transfer proton yang melalui membran hampir sama dengan sebuah larutan elektrolit. Tarikan elektro osmotik melalui sel dan air berdifusi kembali dari katoda ke membran mempengaruhi kandungan air dalam membran. Molekul air ( $\text{H}_2\text{O}$ ) juga diangkut melalui membran. Ketika membran mengangkut air, pembengkakan membran terjadi dan

sifat membran dimainkan. Konduktivitas proton dan permeabilitas metanol tergantung dari jumlah air yang diserap oleh membran. Peyerapan air juga mempengaruhi ionomer, gugus dan ukuran saluran sehingga hal ini menyebabkan perubahan sifat mekanika membran (Dimitrova dkk., 2002).

#### **2.4.2 Ketebalan**

Salah satu faktor penting yang mempengaruhi kinerja membran adalah ketebalannya. Keuntungan dari berkurangnya ketebalan membran antara lain resistensi ion dalam sel bahan bakar menjadi rendah (konduktivitas ion meningkat), biaya yang lebih rendah dan penyerapan air yang cepat. Namun, ada batas pengurangan ketebalan membran pada sel bahan bakar, hal ini karena bersangkutan dengan daya tahan membran dan permeabilitas bahan bakar dari sel bahan bakar. (Dimitrova dkk., 2002) melaporkan tingkat permeabilitas metanol menurun dengan adanya peningkatan ketebalan membran sehingga memungkinkan adanya perbaikan dalam kinerja sel bahan bakar. Meskipun permeabilitas metanol tergantung pada berbagai faktor seperti konsentrasi metanol di umpan bahan bakar, suhu operasi dan kinerja anoda, akan tetapi Liu dkk (2006) menyebutkan ketebalan membran juga mempunyai dampak langsung pada kinerja sel bahan bakar.

Berbagai membran yaitu membran Nafion 117, 115 dan 112 diuji pada Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) dengan ketebalan masing-masing 175  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$  dan 50  $\mu\text{m}$ . DMFC dioperasikan dengan menggunakan umpan metanol konsentrasi rendah yaitu 2 M, membran dengan ketebalan tinggi menunjukkan kinerja yang lebih baik pada kepadatan arus rendah, namun sebaliknya menunjukkan kinerja yang kurang baik pada densitas arus yang lebih tinggi. Ketika konsentrasi metanol dinaikkan menjadi 4 M, ketiga membran menunjukkan tegangan sel yang hampir sama dari berbagai densitas arus.

Uji pemanfaatan bahan bakar menunjukkan bahwa DMFC dengan membran yang tebal memberikan efisiensi yang lebih

tinggi. Untuk menyeimbangkan antara ketebalan membran dan ketahanan membran, kontrol ruang daerah asam dapat dilakukan dengan memodifikasi permukaan atau dengan meningkatkan densitas muatan dalam membran pertukaran proton agar mendapatkan bahan yang sangat konduktif. Salah satu strategi menjanjikan untuk meningkatkan densitas muatan dan meminimalkan permeabilitas metanol yaitu dengan cara pembuatan membran komposit. Beberapa membran komposit yang pernah dilakukan yaitu Komposit Nafion dengan Zirkonium fosfat (Alberti dan Casciola, 2003), Nafion dengan silikat dan zeolit yang dimodifikasi secara organik (Li dkk., 2006), dan membran komposit Poli vinil alkohol (PVA) (Shanmugam dkk., 2006).

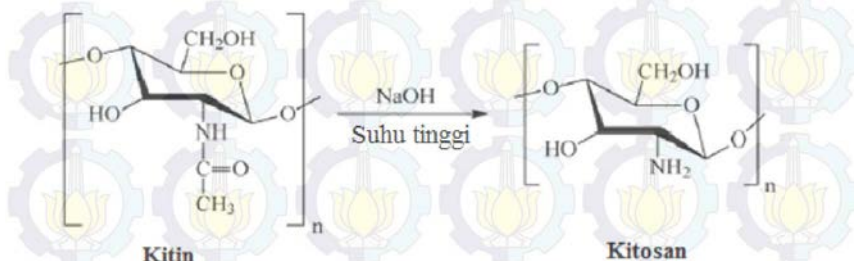
## **2.5 Kitosan**

Kitosan adalah bahan biopolimer yang dibuat dari kitin melalui proses deasetilasi. Kitin sebagian besar ditemukan di eksoskeleton krustasea seperti lobster, udang, dan kepiting. Kitin dikenal dengan sebutan asetil-glucoseamine dan kitosan dikenal dengan sebutan glucoseamine yang memiliki gugus asetil dan amina pada posisi C-2. Kitosan larut dalam asam asetat. Adanya gugus amina ( $-NH_2$ ) dan gugus hidroksil ( $-OH$ ) pada struktur kitosan menyebabkan membran kitosan memiliki sifat hidrofilik yang tinggi dan dapat digunakan sebagai membran sel bahan bakar. Selain itu, gugus amina merupakan gugus fungsi yang memungkinkan untuk dimodifikasi secara fisik dan kimia (Nghah dan Fatinathan, 2006).

Nilai konduktivitas ionik dari membran kitosan adalah  $10^{-2}$  S/cm. Karena sifat ionik ini membran kitosan dapat menghantarkan ion, seperti ion hidrogen. Oleh sebab itu, membran kitosan dapat digunakan sebagai membran penukar proton dalam sel bahan bakar (Wan dkk., 2003). Akan tetapi, membran kitosan yang tidak dimodifikasi memiliki konduktivitas yang rendah dan permeabilitas metanol tinggi. Untuk memperoleh sifat konduktivitas proton yang tinggi dan permeabilitas metanol yang rendah dari membran kitosan dapat



dilakukan dengan cara merendam membran kitosan kedalam asam sulfat atau polielektrolit lain agar terjadi ikat silang pada strukut kitosan (Yamada dkk., 2005). Gambar 2.3 menunjukkan struktur kitin yang ditambah NaOH pada suhu tinggi sehingga menjadi kitosan.



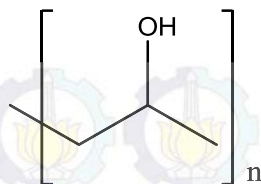
Gambar 2.3 Struktur kitosan dari kitin

(Osifo dan Masala, 2010)

## 2.6 Polivinil Alkohol (PVA)

Polivinil alkohol (PVA) adalah suatu resin yang dibuat dari penggabungan molekul-molekul (polimerisasi) yang diperoleh dari hidrolisis dari polimer vinil ester dengan menggunakan material awal polivinil asetat. Polivinil Alkohol adalah salah satu dari beberapa polimer sintetik yang *biodegradable* (Kroschwitz, 1998). PVA berwarna putih, berbentuk seperti serbuk, rasa hambar, tembus cahaya, tidak berbau dan larut dalam air. PVA salah satu polimer yang mempunyai sifat hidrofilik. PVA dapat digunakan sebagai lapisan tipis yang sensitif.

Polivinil alkohol adalah polimer ataktik semi kristal yang mengandung banyak oksigen. Mempunyai sifat perekat, pengemulsi dan pembentukan film yang baik. PVA tahan terhadap minyak, lemak dan beberapa pelarut dengan stabilitas kimianya. PVA mempunyai kekuatan tarik yang tinggi dan fleksibilitasnya baik. Bahan polimer ini murah, mudah didapat dan tidak beracun (Yang dan Wang, 2015). Strukutrur dari PVA ditunjukkan pada Gambar 2.4.



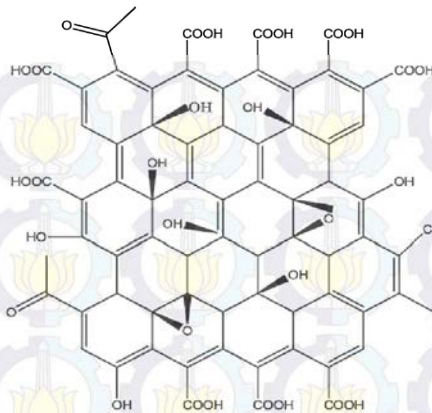
Gambar 2.4 Struktur PVA

(Yang dan Wang., 2015)

## 2.7 Grafit Oksida (GO)

Grafit oksida adalah suatu material berukuran mikro yang terbuat dari grafit. Grafit diperoleh dengan cara evaporasi ataupun metode filtrasi secara perlahan dari larutan grafit. Material ini memiliki kekakuan dan kekuatan yang luar biasa, hal ini dikarenakan kekuatan intrinsik dari kerangka grafit dua dimensi (Iliyana, 2004).

GO berbentuk lembaran yang terdiri dari karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ), hidroksil ( $-\text{OH}$ ), karboksilat ( $-\text{COOH}$ ), dan gugus fenol serta gugus epoksida pada kedua sisi. Karena adanya gugus oksigen hidrofilik, GO dapat terkelupas menjadi ukuran nano di dalam air membentuk larutan homogen (Kuila dkk., 2011). Permukaan area yang lebar dan bahan insulator elektronik menyebabkan GO menarik untuk dijadikan filler pada PEM, tidak seperti filler anorganik yang menyebabkan membran komposit menjadi rapuh karena adanya perbedaan sifat-sifat membrannya. GO dapat meningkatkan stabilitas mekanik dari PEM karena fleksibilitas tinggi dan kompatibilitas yang baik dengan bahan membran yang digunakan (Yang dkk., 2010). Gambar 2.5 menunjukkan struktur dari lembaran grafit oksida.



Gambar 2.5 Struktur Grafina Oksida

(Liu dkk., 2014)

## 2.8 Karakterisasi Membran PVA/Kitosan/Grafina Oksida

Dilakukan karakterisasi terhadap membran untuk menentukan pengaruh komposisi terhadap perilaku membran komposit PVA/Kitosan/Grafina oksida. Karakterisasi yang dilakukan yaitu analisis FTIR, analisis ketahanan termal dengan TGA, analisis mekanik dengan uji kuat tarik, pengukuran *water uptake*, pengukuran *methanol uptake* dan pengukuran konduktivitas proton dengan EIS.

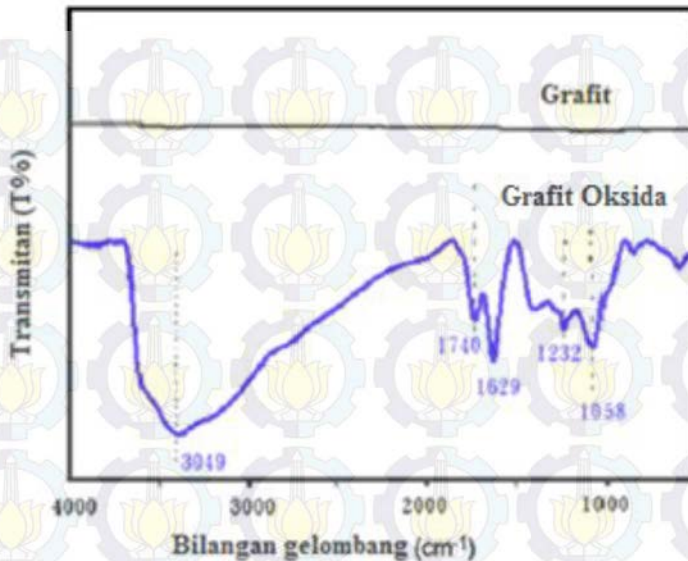
### 2.8.1 Analisis *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

*Fourier Transform Infra Red* (FTIR) merupakan analisis yang digunakan untuk menentukan komposisi gugus fungsi dari senyawa, sehingga dapat memberikan informasi penentuan struktur molekulnya. Analisa FTIR didasarkan pada getaran internal atom gugus fungsi. Inti-inti atom yang terikat secara kovalen akan mengalami getaran bila molekul menyerap radiasi elektromagnetik infra merah. Energi yang diserap tersebut dapat menaikkan amplitudo getaran atom-atom yang terikat. Tipe ikatan bersifat spesifik terhadap panjang gelombang serapan. Akibatnya tiap molekul memiliki karakteristik spektrum infra merah pada

konsentrasi tertentu, yang dapat dibedakan dari spektrum lain melalui posisi dan intensitas serapan. Sehingga dapat digunakan untuk identifikasi dan analisa kuantitatif. Dalam spektrum IR posisi pita menunjukkan bilangan gelombang. Gugus fungsi dapat ditentukan dengan melihat bilangan gelombang. Bilangan gelombang 4000-1300  $\text{cm}^{-1}$  disebut daerah gugus fungsi. Dalam daerah bilangan gelombang ini gugus-gugus fungsi seperti  $-\text{NH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ , dan  $=\text{C}=\text{O}$  menunjukkan puncak yang khas. Bilangan gelombang 1300-400  $\text{cm}^{-1}$  disebut daerah sidik jari (*finger print region*) (Knuutinen dan Norrman, 2000).

Sampel grafit dan grafit oksida pada penelitian ini dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui perubahan gugus fungsi yang terjadi antara 2 sampel tersebut. Gambar 2.6 menunjukkan spektra FTIR dari grafit dan grafit oksida. Terlihat perbedaan yang signifikan antara 2 sampel dari hasil FTIR pada gambar tersebut. Puncak pada bilangan gelombang 1740  $\text{cm}^{-1}$  dan 1629  $\text{cm}^{-1}$  mengindikasikan adanya *stretching* gugus karbonil ( $-\text{C}=\text{O}$ ) dan gugus karboksilat ( $-\text{COOH}$ ), puncak 3049  $\text{cm}^{-1}$  mengindikasikan gugus  $-\text{OH}$ , puncak 1232  $\text{cm}^{-1}$  mengindikasikan *stretching* C-OH dan 1058  $\text{cm}^{-1}$  mengindikasikan *stretching* C-O, sedangkan tidak ada puncak yang muncul pada sampel grafit.





Gambar 2.6 Spektra FTIR dari Grafit dan Grafit Oksida

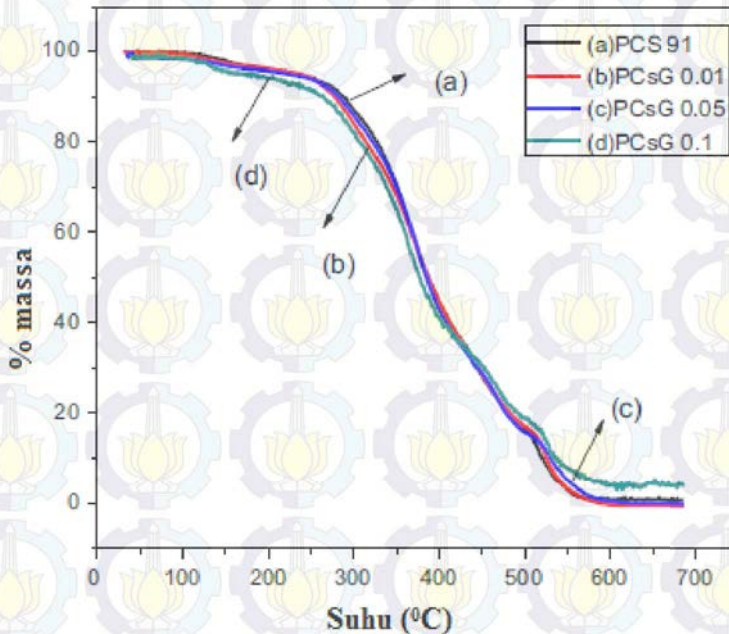
(Lin dan Lu, 2013)

### 2.8.2 Thermogravimetric Analysis (TGA)

Analisis termal merupakan teknik yang digunakan untuk mengkarakterisasi perubahan sifat fisik terhadap perubahan suhu secara terkontrol. Teknik analisis termal dengan TGA digunakan untuk menentukan hilangnya berat bahan yang diakibatkan terjadinya dekomposisi. Analisis termal terhadap membran berfungsi untuk mengetahui ketahanan membran terhadap suhu yang diberikan.

Pengujian termal terhadap membran sudah banyak dilakukan, salah satunya membran untuk aplikasi *fuel cell*. Yang dan Wang (2015) melaporkan hasil analisis membran PVA/kitosan/SGO dengan TGA seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.7. Analisis dilakukan dari suhu 25-600 °C, terdapat dua tahap suhu degradasi dari PCS91, yang pertama sekitar 250-350 °C mengindikasikan

hilangnya rantai samping dan suhu 450-560 °C mengindikasikan rusaknya rantai utama polimer PCS.



Gambar 2.7 Hasil TGA dari membran PVA/kitosan/SGO  
(Yang dan Wang, 2015)

### 2.8.3 Uji Tarik (*Tensile Strength*)

Uji tarik adalah suatu metode yang digunakan untuk menguji kekuatan suatu bahan dengan cara memberikan beban gaya yang berlawanan arah secara lambat dalam satu garis lurus hingga benda yang diberi gaya putus/patah.

Uji tarik terhadap membran aplikasi DMFC perlu dilakukan untuk mengetahui kekuatan membran dalam mempertahankan gaya yang diberikan. Karena pada saat pengoperasian DMFC, membran harus mampu menahan perbedaan tekanan diantara dua fasa yaitu gas dan cair.

Yang dan Wang (2015) melaporkan uji tarik membran PVA/kitosan/SGO. Tabel 2.1 menunjukkan nilai *tensile strength* meningkat dari PVA murni dengan PVA yang ditambah dengan kitosan dan sulfonat grafen, sedangkan nilai *break elongation* menurun. Hal ini dikarenakan grafen memberikan efek kuat mekanik yang lebih baik namun menurunkan keelastisan membran.

Tabel 2.1 Hasil *tensile strength* dan *break elongation* membran PVA/kitosan/GO

Sampel	<i>Tensile Strength</i> (N/mm <sup>2</sup> )	<i>Break elongation</i> (%)
PVA	35	227
PCS 91	43	150
PCG 0,01	49,6	144,2
PCG 0,1	59,3	126,2
PCsG 0,01	52,2	133,3
PCsG 0,1	62,2	121,9

(Yang dan Wang, 2015)

#### 2.8.4 *Water Uptake dan Methanol Uptake*

Perhitungan *water uptake* dan *methanol uptake* terhadap membran komposit PVA/kitosan/GO dilakukan untuk mengetahui kemampuan membran dalam menyerap air dan metanol. Besarnya persentase air atau metanol yang diserap oleh membran dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan (2.7) (Zhong dkk., 2010).

$$\% \text{WU/MU} = \frac{\text{Berat basah} - \text{berat kering}}{\text{Berat kering}} \times 100\% \quad (2.7)$$

dimana berat membran basah adalah berat membran setelah direndam dalam air/metanol selama 24 jam dan berat kering adalah berat membran sebelum direndam di dalam air/metanol.

### 2.8.5 Uji Konduktivitas Proton dengan EIS

*Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) adalah sebuah teknik analisis yang digunakan untuk mempelajari sifat elektrik dari sistem elektroda-elektrolit yang dinamis (Rochliadi, 2002). EIS telah banyak digunakan secara luas dalam bidang elektrokimia seperti pelapisan material (coating), baterai, korosi, dan sel bahan bakar (*fuel cell*).

Prinsip pengukuran EIS adalah dengan mengaplikasikan stimulus elektrik (potensial atau arus listrik) pada sistem dan mengukur responsnya (kuat arus, potensial atau sinyal lainnya). Serangkaian proses makroskopik terjadi dalam sel ketika diberi stimulus dan secara kumulatif menghasilkan respons listrik yang diamati pada spektra. Proses mikroskopik itu termasuk transfer elektron sepanjang jalur konduksi, antara antarmuka elektrolit-elektroda, ataupun antar atom bermuatan dengan lingkungan sekitarnya (reduksi atau oksidasi). Laju elektron (arus listrik) bergantung pada hambatan elektroda, hambatan elektrolit dan reaksi pada antarmuka elektroda-elektrolit. Kurva yang dihasilkan oleh EIS disebut kurva Nyquist, dimana memuat sumbu X berupa impedansi nyata dan sumbu Y berupa impedansi imajiner.

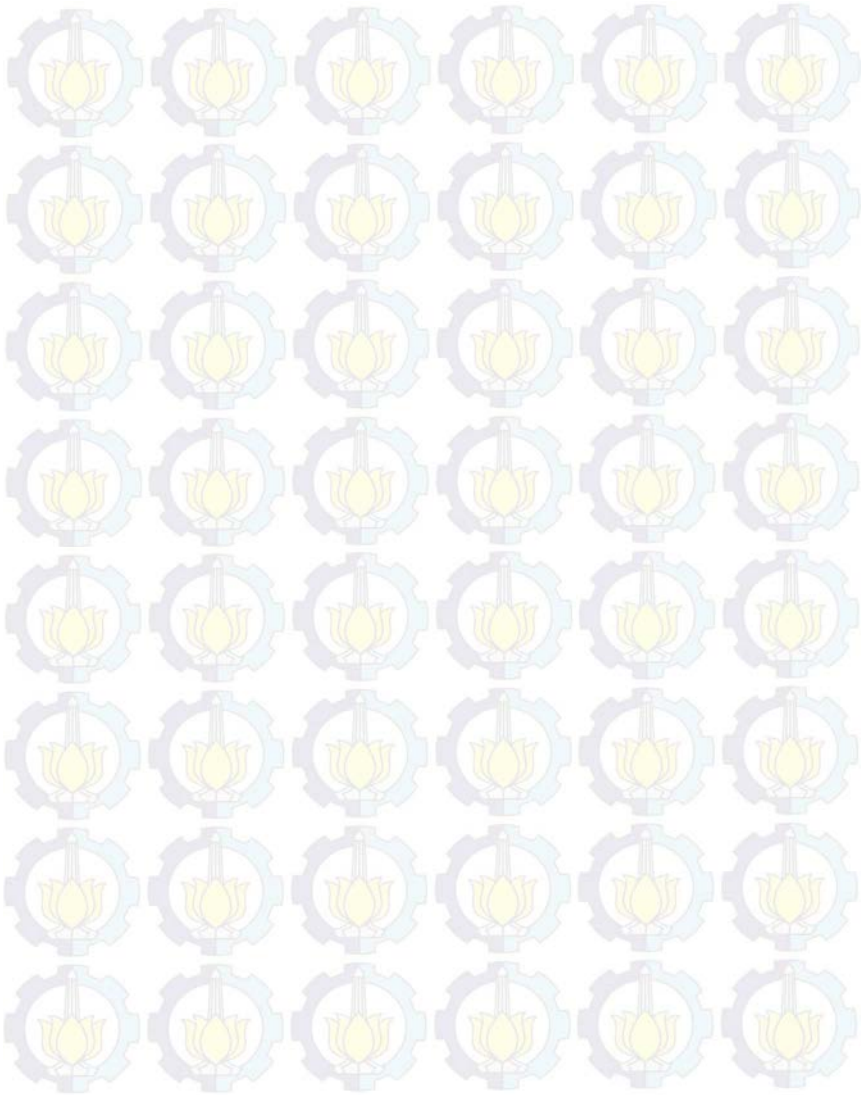
Pengukuran konduktivitas membran dilakukan dengan EIS. Fungsi dari pengukuran ini yaitu memberi informasi berupa kemampuan membran untuk menghantarkan proton dari anoda menuju katoda. Nilai R yang diperoleh dari hasil pengukuran dapat digunakan untuk menentukan konduktivitas proton yang dapat dihitung dengan persamaan 2.8.

$$\sigma = \frac{d}{R \times s \times L} \quad (2.8)$$

dengan d adalah jarak elektroda (1,5 cm), R adalah tahanan membran, s adalah lebar elektroda (0,4 cm) dan L (cm) adalah ketebalan membran (Ramadhan dkk, 2012).



***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***



## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

#### **3.1 Alat dan Bahan**

##### **3.1.1 Alat**

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini antara lain penangas es, neraca analitik, *hot plate*, kertas saring, *beaker glass*, oven, labu ukur, indikator pH, spatula, pencetak membran, aluminium foil, plastik wrap, magnetik stirer, termometer, piknometer, kaca arloji, dan peralatan gelas lain yang mendukung. Membran komposit dikarakterisasi dengan *Thermal Gravimetry Analyzer* (TGA), alat *Tensile strength* (Strograph VG 10-E) dan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS).

##### **3.1.2 Bahan**

Bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu kitosan, PoliVinil Alkohol (PVA), aqua demineral (DM),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  99,7 %,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98 %,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ , serbuk grafit sintetik,  $\text{H}_2\text{O}_2$  35 %, metanol 99 % dan HCl 37 %.

#### **3.2 Prosedur Penelitian**

##### **3.2.1 Sintesis Grafin Oksida**

Grafit oksida disintesis dari serbuk grafit sintetik. Sebanyak 2 g serbuk grafit, 2 g  $\text{NaNO}_3$  dan 92 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  18 M dicampur dan diaduk di dalam penangas es selama 60 menit. Kemudian, 6 g  $\text{KMnO}_4$  ditambahkan perlahan-lahan ke dalam larutan dan ditambahkan 92 mL aqua DM diikuti dengan pengadukan pada 35 °C selama 1 hari untuk membentuk pasta kental. Yang terakhir, 280 mL aqua DM dan 20 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) dituangkan ke dalam campuran secara berurutan. Larutan ini kemudian disaring dan hasil penyaringan dibilas dengan aqua DM dan 3 % larutan HCl. Hasil penyaringan kemudian dicampur dan dicuci dengan aqua DM beberapa kali. Sampel yang dihasilkan

kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C selama 24 jam (Lin dan Lu, 2013).

### **3.2.2 Proses Melarutkan GO dalam Air**

Serbuk GO dilarutkan dalam aqua DM (0,1%) (m/v) menggunakan *ultrasonic bath* dengan daya 100 W selama 6 jam sampai seluruh GO terdispersi (Chien dkk., 2013). Massa GO yang digunakan yaitu 0,5-2 % berat membran.

### **3.2.3 Penentuan Komposisi Membran komposit PVA/Kitosan**

Dibuat membran komposit PVA/kitosan dengan ketebalan 0,25 mm. Ditimbang serbuk PVA dan kitosan dengan perbandingan massa PVA : kitosan = 1:5, 2:4, 3:3 4:2, 5:1. PVA dilarutkan dalam aqua DM (4%) (m/v) dan kitosan dilarutkan dalam asam asetat 2 % pada suhu 70 °C diikuti pengadukan sampai larut. Setelah semua larut, keduanya dicampur, diaduk dan dipanaskan hingga homogen. Selanjutnya, larutan dituang ke dalam cetakan membran yang terbuat dari mika dengan ukuran 16 x 8 cm. Larutan membran komposit dikeringkan pada suhu ruang sampai pelarutnya menguap dan membran terkelupas dari cetakan.

### **3.2.4 Proses Mengikat Silang Membran Komposit PVA/Kitosan dengan Asam Sulfat**

Membran komposit yang sudah kering direndam dalam larutan asam sulfat 0,5 M selama 90 menit dalam suhu ruang. Setelah selesai, membran dibilas dengan aqua DM untuk menghilangkan asam yang masih menempel, kemudian membran dikeringkan pada suhu ruang sampai kering.

### **3.2.5 Karakterisasi Membran Komposit PVA/Kitosan**

Membran yang terbentuk di karakterisasi kuat tarik dan ketahanan termal untuk mengetahui komposisi membran terbaik yang selanjutnya akan ditambah dengan GO.

### **3.2.5.1 Uji Kuat Tarik**

Stabilitas mekanika membran diukur menggunakan Stograph VG 10-E. Membran yang akan diuji terlebih dahulu dipotong membentuk ukuran sesuai SNI. Ketebalan membran yaitu 0,3 mm. Kecepatan regangan yang digunakan yaitu 10 mm/menit dengan kuat tarik 100 N. Pengukuran dilakukan pada suhu ruang.

### **3.2.5.2 Uji Ketahanan Termal**

Dekomposisi termal dari membran diuji menggunakan alat *Thermogravimetric Analyzer* (TGA) (Mettler Toledo) yang dilengkapi dengan DSC. Membran yang akan diuji dipotong dengan massa 5-10 mg terlebih dahulu. Suhu maksimum yang digunakan yaitu 250 °C dengan kecepatan analisis 5 °C/ menit. Alat ini menggunakan Nitrogen sebagai atmosfernya.

### **3.2.6 Pembuatan Membran PVA/Kitosan/GO dengan Komposisi PVA:Kitosan = 3:3**

Pelarutan PVA dan Kitosan dilakukan seperti pada proses 3.2.3. Dispersi GO dimasukkan kedalam larutan PVA dan diaduk selama 15 menit pada suhu 70 °C, selanjutnya campuran PVA/GO dituangkan kedalam larutan kitosan dan diaduk selama 3 jam pada suhu 70 °C. Larutan membran komposit PVA/Kitosan/GO dituang pada cetakan membran dan dibiarkan sampai kering. Selanjutnya membran diikat silang dengan asam sulfat dan disiapkan untuk dikarakterisasi (Yang dan Wang, 2015).

### **3.2.7 Karakterisasi Grafit dan Grafin Oksida dengan FTIR**

Karakterisasi gugus fungsi terhadap grafit dan grafit oksida dilakukan menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). Analisis dilakukan pada panjang gelombang 500-4500 cm<sup>-1</sup>. Terlebih dahulu serbuk grafit dipreparasi dengan digerus dan ditambah dengan KBr kemudian dibentuk pelet (Tohidin dkk,2013).



### 3.2.8 *Water Uptake dan Methanol Uptake*

*Water Uptake* dan *Methanol Uptake* dilakukan dengan cara mengukur perbedaan berat membran sebelum dan sesudah direndam dalam air atau metanol. Berat kering ( $W_{\text{kering}}$ ) diukur dari membran yang dikeringkan selama 24 jam pada suhu ruang. Berat basah ( $W_{\text{basah}}$ ) diukur dari membran yang direndam pada air atau metanol 5 M selama 24 jam. Perhitungan *water uptake* dan *methanol uptake* seperti pada persamaan 2.7

### 3.2.9 Pengukuran Konduktivitas Proton

Konduktivitas proton pada membran diukur menggunakan sel konduktivitas *Frequency Response Analyser* (FRA) dengan alat *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS). Membran terlebih dahulu direndam dalam aqua DM selama 1 jam. Pengukuran konduktivitas proton dilakukan pada frekuensi  $1-10^6$  Hz dengan amplitudo 0,01 A pada suhu 20 °C. Nilai konduktivitas proton dapat dihitung dengan menggunakan persamaan 2.8.

## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

Penelitian ini bertujuan membuat polimer elektrolit membran komposit dari PVA/kitosan dengan komposisi terbaik yang ditambah dengan Grafin Oksida (GO) dengan variasi kadar GO (0; 0,5; 1; 1,5; dan 2 %) dari berat membran. Membran diikat silang dengan asam sulfat. Penelitian ini terdiri dari beberapa tahap, antara lain sintesis grafin oksida, penentuan komposisi PVA/kitosan dalam membran komposit, pembuatan membran komposit PVA/kitosan/GO, mengikat silang membran, analisis gugus fungsi dari grafin oksida dengan FTIR, analisis stabilitas termal membran dengan TGA, penentuan *water uptake* dan *methanol uptake* serta pengukuran konduktivitas proton membran dengan menggunakan alat EIS.

#### **4.1 Sintesis Grafin Oksida (GO)**

Grafit oksida disintesis menggunakan metode Hummers dan Offeman (Lin dan Lu, 2013). Grafit yang akan disintesis merupakan grafit sintetis. Tahap pertama pada proses ini yaitu mencampurkan 2 gram grafit dengan 2 gram  $\text{NaNO}_3$  serta 92 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98 % ke dalam penangas es (suhu  $0^\circ$ ) dan diaduk selama 60 menit. Larutan berwarna hitam keabu-abuan dan reaksi berjalan eksotermis. Oleh karena itu, proses pencampuran dilakukan di dalam penangas es untuk mengurangi suhu reaksi. Selanjutnya ditambahkan 6 gram  $\text{KMnO}_4$  sedikit demi sedikit dan ditambahkan 92 mL aqua DM dan diaduk pada suhu  $35^\circ\text{C}$  selama 24 jam. Larutan berubah warna menjadi hijau keunguan setelah penambahan zat tersebut. Penambahan  $\text{KMnO}_4$  dilakukan secara bertahap dan juga ditambahkan aqua DM karena pada saat ditambahkan  $\text{KMnO}_4$  reaksi berjalan eksotermis hingga mencapai suhu  $98^\circ\text{C}$ , sehingga untuk mencegah suhu naik drastis penambahan zat ini dilakukan sedikit demi sedikit dan juga ditambahkan aqua DM. Pada saat pencampuran terjadi reaksi

antara  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dengan  $\text{KMnO}_4$  yang ditunjukkan pada Persamaan 4.1 dan 4.2.



Selama pengadukan 24 jam terjadi perubahan warna yang awalnya hijau keunguan menjadi coklat tua dan juga larutan menjadi lebih kental seperti yang ditunjukkan Gambar 4.1. Selanjutnya ditambahkan 280 mL aqua DM dan 20 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % ke dalam campuran secara berurutan lalu diaduk hingga larutan benar-benar homogen, warna larutan menjadi kuning keemasan. Setelah homogen, larutan disaring menggunakan kertas saring dan residu yang didapat (Gambar 4.2) dibilas dengan HCl 3% dan aqua DM hingga pH netral. Sampel yang dihasilkan kemudian dikeringkan menggunakan oven dengan suhu  $100^\circ\text{C}$  selama 24 jam.



Gambar 4.1 Hasil larutan setelah penambahan  $\text{KMnO}_4$

Penambahan  $\text{H}_2\text{O}_2$  berfungsi untuk menghilangkan kotoran yang mungkin menempel pada permukaan karbon misalnya pengotor dari sisa oksidator yang digunakan. Akan tetapi kemampuan  $\text{H}_2\text{O}_2$  dalam menghilangkan pengotor di permukaan karbon cukup terbatas, zat ini tidak mampu menghilangkan ion-ion logam yang mungkin tertinggal, sehingga biasanya digunakan juga larutan  $\text{HCl}$  karena  $\text{HCl}$  mampu menghilangkan pengotor terutama pengotor yang berasal dari ion logam. Selain itu  $\text{HCl}$  dapat dengan mudah membentuk garam yang tidak berbahaya dengan ion-ion lain (Hou dkk., 2008). Grafit oksida yang terbentuk berwarna hitam keabu-abuan dan berbentuk lembaran.



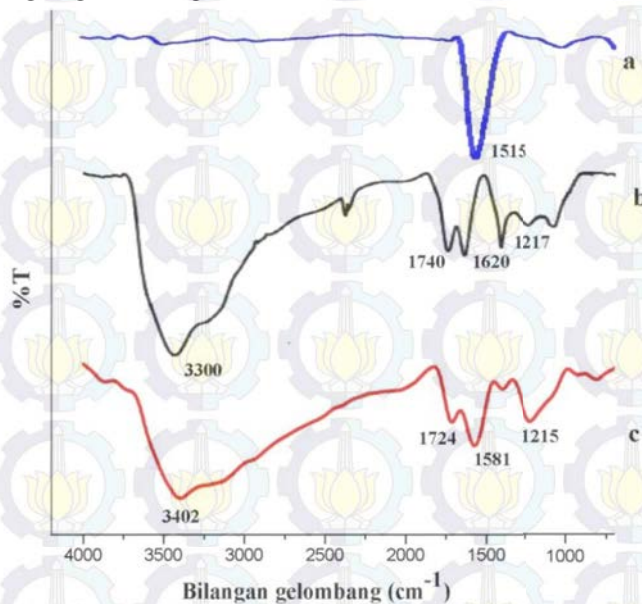
Gambar 4.2 Residu Grafit Oksida

Dilakukan karakterisasi menggunakan FTIR untuk mengidentifikasi fitur dari grafit oksida yang telah disintesis. Dengan FTIR dapat diketahui perbedaan gugus fungsi antara kedua senyawa. Gambar 4.3 menunjukkan spektra FTIR antara grafit dengan grafit oksida (GO). GO dapat diamati dengan FTIR dikarenakan GO merupakan material berlapis yang terdiri dari lembaran grafit beroksigen hidrofilik yang menunjukkan adanya



gugus fungsi oksigen di permukaan dan tepi bidang (Lin dan Lu, 2014).

Gambar 4.3 (c) menunjukkan spektra grafit oksida yang berhasil disintesis, terdapat puncak serapan karakteristik dari gugus hidroksil (C-OH) yang *stretching* pada bilangan gelombang 3402  $\text{cm}^{-1}$ , gugus karbonil/karboksilat (C=O) vibrasi *stretching* pada bilangan gelombang 1724  $\text{cm}^{-1}$ , gugus (C-O) dari epoksi pada bilangan gelombang 1215  $\text{cm}^{-1}$ , gugus (C=C) *stretching* pada bilangan gelombang 1640  $\text{cm}^{-1}$ .

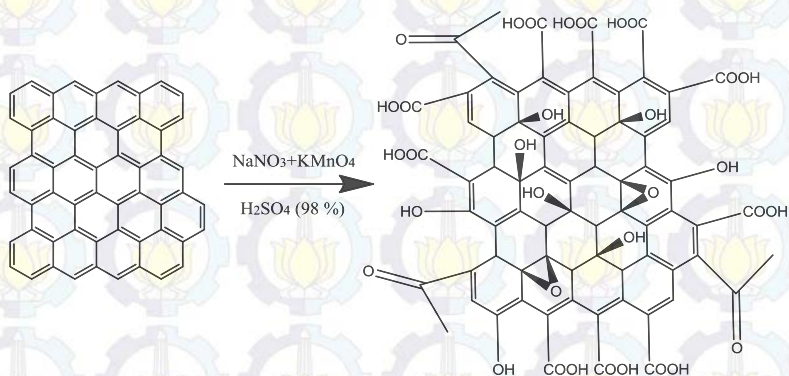


Gambar 4.3 Spektra FTIR (a) grafit, (b) grafit oksida (Jiang dan Manthiram, 2013) dan (c) grafit oksida penelitian ini

Hasil ini sesuai dengan karakterisasi yang telah dilakukan oleh Jiang dan Manthiram (2013) yang ditunjukkan pada Gambar 4.3 (c) yaitu serapan gugus karboksilat / karbonil *stretching* pada 1740  $\text{cm}^{-1}$ , C=C *stretching* pada 1620  $\text{cm}^{-1}$ , dan C-OH *stretching*

pada  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Sedangkan spektra pada grafit yang ditunjukkan Gambar 4.3 (a) hanya muncul puncak tajam pada bilangan gelombang  $1515\text{ cm}^{-1}$  yang mengindikasikan adanya ikatan C=C aromatik.

Hal ini ditunjukkan dari Gambar 4.4. Awalnya struktur grafit hanya terdiri dari karbon  $\text{sp}^2$ , setelah proses sintesis terjadi penambahan gugus fungsi karboksilat, epoksi dan hidroksil.



Gambar 4.4 Reaksi Grafit menjadi Grafit Oksida

Proses sintesis dan karakterisasi gugus fungsi grafit oksida dengan FTIR telah berhasil, selanjutnya dilakukan tahap berikutnya yaitu mendispersikan GO ke dalam aqua DM. Proses dispersi ini berfungsi untuk merubah grafit oksida menjadi grafin oksida (Chien dkk., 2013). Lembaran grafit dihancurkan menjadi ukuran yang lebih kecil lalu ditimbang dengan variasi 0,5-2 % berat membran yaitu 3,491 gram, sehingga didapat masing-masing sebesar 0,0185 gram untuk 0,5 %; 0,0368 gram untuk 1 %; 0,0535 gram untuk 1,5 % dan 0,07014 untuk 2 %. Proses pendispersian GO dengan menggunakan alat *ultrasonic cleaner* dengan daya 100 W selama 6 jam sampai semua GO terdispersi. Karena adanya gugus oksigen yang hidrofilik, GO dapat terkelupas menjadi nano partikel ketika didispersikan kedalam air

sehingga membentuk larutan yang homogen (Gurunathan dkk., 2012). Larutan GO inilah yang nantinya ditambahkan ke dalam membran komposit PVA/kitosan.

#### **4.2 Penentuan Komposisi Membran PVA/Kitosan**

Dilakukan proses penentuan komposisi membran komposit dengan berbagai variasi PVA dan Kitosan untuk mengetahui komposisi membran yang sesuai. Variasi yang dipilih untuk membuat membran yaitu PVA : Kitosan = 1:5, 2:4, 3:3, 4:2, 5:1.

Terlebih dahulu PVA dilarutkan dalam aqua DM 4 % m/v dan kitosan dalam asam asetat 2 % sebanyak 2 % m/v. Masing-masing keduanya dilarutkan pada suhu 70 °C selama 2 jam. Proses pelarutan diikuti dengan pengadukan, hal ini berfungsi mempermudah proses pelarutan. Larutan polimer PVA yang terbentuk tidak berwarna dan sedikit kental, sedangkan larutan polimer kitosan yang terbentuk berwarna kuning dan lebih kental. Setelah keduanya larut, kedua larutan dicampur untuk membentuk membran komposit pada suhu 70 °C selama 3 jam. Lalu larutan dituang ke dalam cetakan berukuran 16 cm x 8 cm dan dibiarkan mengering sampai membran terkelupas dari cetakan. Pada saat pengeringan, pelarut dari membran komposit berdifusi dengan molekul yang ada di udara, sehingga ketika seluruh pelarut hilang maka terbentuk ikatan yang kuat antara PVA, kitosan dan GO. Selanjutnya membran yang sudah kering direndam dalam asam sulfat 0,5 M selama 90 menit pada suhu ruang, setelah selesai membran dibilas dengan aqua DM untuk menghilangkan asam yang masih menempel pada membran dan dikeringkan pada suhu ruang.

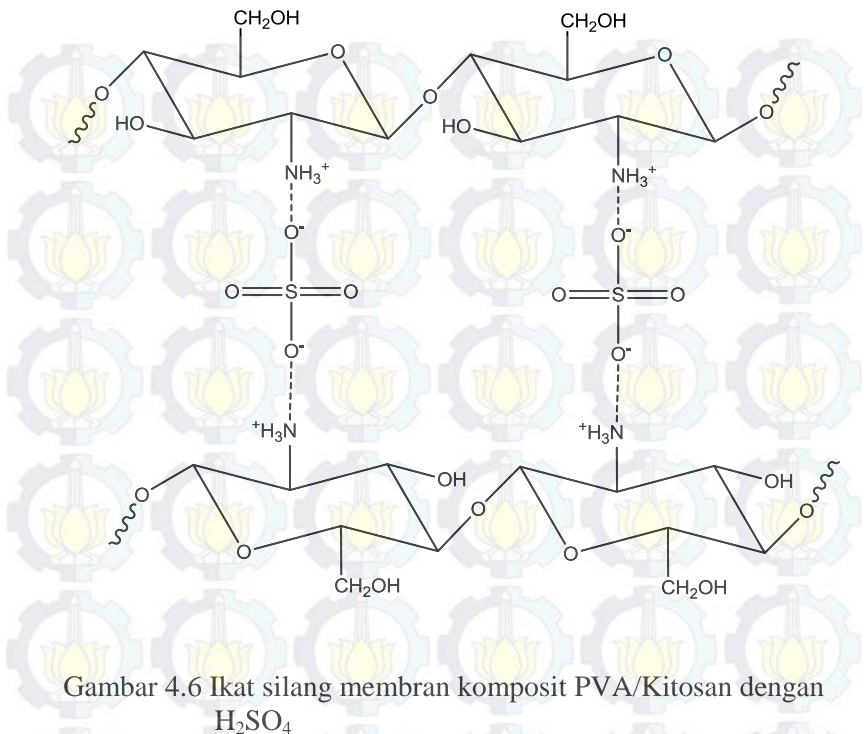
Gambar 4.5 menunjukkan membran setelah direndam dalam asam sulfat dan dikeringkan. Tekstur membran berubah menjadi lebih kaku, permukaan bergelombang dan panjangnya berkurang. Fungsi ikat silang pada membran salah satunya yaitu untuk memperkuat sifat mekanik dari membran. Ikat silang ditunjukkan pada Gambar 4.6. Gambar tersebut menjelaskan terjadinya

interaksi antara ion-ion yang ada di kitosan dengan ion yang ada di agen ikat silang.



Gambar 4.5 Membran PVA/Kitosan setelah diikat silang dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M





### 4.3 Karakterisasi Membran Komposit PVA/Kitosan

Karakterisasi membran komposit PVA/Kitosan dilakukan untuk mengetahui sifat fisik dari membran yang terbentuk yaitu dengan uji kuat tarik membran dan uji ketahanan termal.

#### 4.3.1 Uji Ketahanan Termal Membran dengan TGA

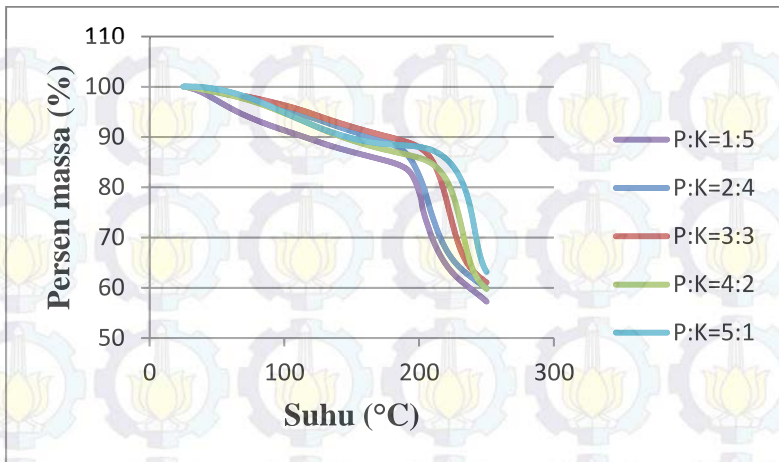
Uji termal digunakan untuk mengetahui sifat termal dari membran komposit dengan komposisi PVA/kitosan yang berbeda-beda. Alat yang digunakan yaitu *Thermogravimetric Analyzer* (Mettler Toledo). Terlebih dahulu dilakukan preparasi sampel yaitu dengan memotong sampel kecil kira-kira massanya 10 mg. Pengukuran dilakukan pada rentang suhu 25-250 °C

dengan kecepatan analisis 5 °C/menit. Kemudian atmosfir yang digunakan selama pengujian yaitu Nitrogen.

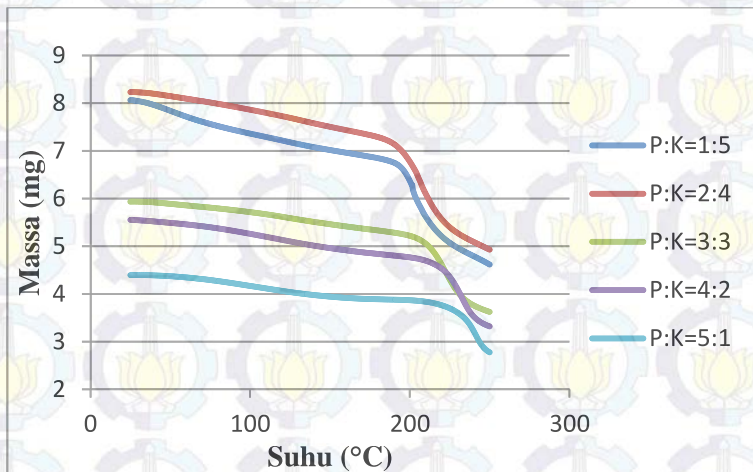
Tabel 4.1 Hasil Persentase *Weight Loss* membran PVA/Kitosan

Komposisi membran komposisi PVA : kitosan	Weight loss total (%wt)
1 : 5	40,3753
2 : 4	39,978
3 : 3	38,7827
4 : 2	40,0803
5 : 1	36,7915

Ketahanan termal dari masing-masing membran dapat diketahui dari suhu onset dan persen *weight loss* hasil uji menggunakan TGA. Tabel 4.1 menyajikan nilai persen *weight loss* dan suhu onset untuk masing-masing komposisi membran (PVA:kitosan) yaitu 198,53 °C (1:5), 199,10 °C (2:4), 210,24 °C (3:3), 214,69 °C (4:2), dan 229,84 °C (5:1). Suhu onset tertinggi dan persen *weight loss* terkecil terjadi pada membran dengan komposisi PVA:Kitosan = 5:1. Hal ini dikarenakan PVA murni mempunyai suhu degradasi gugus samping yaitu 250-350 °C sedangkan kitosan murni mempunyai suhu degradasi gugus samping yaitu 180-260 °C (Yang dan Chiu, 2012), sehingga ketika semakin banyak komposisi PVA di dalam membran maka suhu onsetnya juga akan semakin tinggi.



Gambar 4.7 Grafik TGA membran PVA/Kitosan perubahan persen massa terhadap suhu



Gambar 4.8 Grafik TGA membran PVA/Kitosan perubahan massa terhadap suhu

Hasil TGA pada Gambar 4.7 menunjukkan penurunan persen massa sampel terhadap suhu dan Gambar 4.8 menunjukkan penurunan massa terhadap suhu. Pada kedua gambar tersebut terjadi dua tahap dekomposisi untuk semua komposisi membran. Tahap dekomposisi pertama pada membran komposit PVA/kitosan terjadi pada suhu sekitar 30-170 °C yang mengindikasikan hilangnya air pada membran komposit, tahap dekomposisi kedua terjadi pada suhu sekitar 200-250 °C yang mengindikasikan terdegradasinya rantai samping dari membran komposit, hal ini diperkuat dari bentuk membran yang berubah menjadi warna hitam setelah proses pengujian.

#### 4.3.2 Uji Tarik Membran

Uji tarik pada membran digunakan untuk mengetahui elastisitas dan kemampuan membran menahan beban yang diberikan. Membran dijepit dan dihubungkan dengan sensor gaya yang terhubung pada komputer. Membran yang akan diuji terlebih dahulu dipotong sesuai dengan SNI. Kecepatan regangan yang digunakan yaitu 10 mm/menit dengan kuat tarik yang diberikan yaitu 100 N. Gambar 4.9 merupakan contoh salah satu membran yang diuji tarik dengan alat STROGRAPH.

Tabel 4.2 Hasil uji tarik membran PVA/Kitosan

Komposisi membran komposit PVA : kitosan	<i>Break elongation</i> (%)	<i>Tensile Strength</i> (Mpa)
1:5	2,95	26,1
2:4	24,25	27,5
3:3	43,45	27,8
4:2	67,83	26,1
5:1	149,35	22,3

Tabel 4.2 menunjukkan nilai *break elongation* dan *tensile strength* yang didapat setelah dilakukan uji dari tiap komposisi



membran. *Break elongation* merupakan regangan sampel pada saat sampel diberi gaya hingga patah, sehingga nilai *break elongation* pada membran merupakan regangan membran. Persen *break elongation* meningkat seiring dengan meningkatnya komposisi PVA dalam membran. *Break elongation* tertinggi ditunjukkan pada membran dengan komposisi PVA:kitosan (5:1) yaitu 149,35 %. Hal ini terlihat bahwa komposisi PVA lebih banyak 5 kali dibandingkan dengan kitosan. Menurut penelitian yang telah dilakukan oleh Yang dan Wang (2015) PVA murni mempunyai nilai *break elongation* 227 %, nilai ini termasuk besar untuk sifat keelastisan. Maka hal ini yang mempengaruhi besarnya persen *break elongation*. Sehingga disimpulkan semakin banyak komposisi PVA dalam membran semakin besar persen *break elongation*.

*Tensile strength* merupakan tahanan maksimum yang dapat ditahan oleh bahan ketika diberi gaya sebelum bahan tersebut patah. Pada Tabel 4.2 menunjukkan nilai *tensile strength* terbesar terletak pada membran komposit dengan komposisi 3:3. Hal ini terlihat bahwa komposisi PVA dengan kitosan seimbang sehingga memungkinkan tahanan yang diberikan cukup besar bila dibandingkan dengan komposisi lainnya. Selain itu kitosan murni mempunyai ketahan mekanika yang baik bila dibandingkan dengan PVA. Oleh karena itu, komposisi kitosan yang lebih banyak pada membran memberikan nilai *tensile strength* yang lebih besar dibandingkan membran dengan komposisi PVA yang lebih banyak.



Gambar 4.9 Uji tarik membran dengan alat STROGRAPH

Kedua uji yang telah dilakukan disimpulkan bahwa komposisi membran terbaik dengan pengikat silang asam sulfat yang diuji berdasarkan uji tarik dan uji termal yaitu membran dengan komposisi PVA/Kitosan = 3:3. Hal ini dikarenakan pada hasil uji tarik menunjukkan nilai *tensile strength* terbesar pada perbandingan 3:3, selain itu uji termal membran dengan komposisi 3:3 menunjukkan ketahanan termal yang cukup baik yaitu suhu onset 210,24 °C dengan pengurangan massa 39 %, meskipun pada komposisi ini bukan merupakan hasil terbaik pada uji termal.

Hal ini ditinjau juga dari fungsi membran yang dibuat. Membran yang dibuat pada penelitian ini yaitu membran yang diaplikasikan untuk DMFC. Pada DMFC diperlukan membran yang mempunyai keelastisan tidak terlalu tinggi namun mempunyai tahanan terhadap gaya yang besar. Hal ini dikarenakan membran *fuel cell* harus mampu menahan perbedaan tekanan antara kedua larutan yang berada di dalam rangkain dan juga tidak mudah terdekomposisi pada suhu tinggi.

#### **4.4 Pembuatan Membran komposit PVA/Kitosan/GO**

Pembuatan membran komposit PVA/kitosan/GO dilakukan setelah didapatkan komposisi membran terbaik pada penentuan komposisi membran PVA/kitosan. Dari tahap penentuan komposisi membran komposit PVA/Kitosan didapatkan komposisi membran yang sesuai untuk membran DMFC secara mekanik dan termal yaitu membran dengan komposisi PVA:Kitosan = 3:3. Komposisi membran ini yang selanjutnya ditambah dengan variasi kadar GO 0-2 %. Variasi kadar GO ini didasarkan pada penelitian yang telah dilaporkan Lin dan Lu (2013) yang menggunakan PVA dan grafin oksida yang menyebutkan bahwa membran dengan variasi 0-2 % menunjukkan kinerja terbaik.

Perbandingan 3:3 didapatkan massa PVA dan kitosan masing-masing ialah 1,845 gram dan 1,646 gram, sehingga didapat massa total membran yaitu 3,491 gram. Kadar GO yang akan ditambahkan dihitung dari massa total membran komposit, sehingga diperoleh 0,01745 gram untuk 0,5 %, 0,0368 gram untuk 1 %, 0,0535 gram untuk 1,5 % dan 0,70144 gram untuk 2 %. Proses pendispersian GO dalam air telah dijelaskan pada sub bab 4.1.

Tahap pertama pembuatan membran yaitu melarutkan 1,855 gram PVA ke dalam 47 mL aqua DM dan 1,65 gram kitosan ke dalam 83 mL asam asetat 2 % selama 120 menit pada suhu 70 °C. Selanjutnya koloid grafin oksida ditambahkan ke dalam larutan PVA disertai dengan pengadukan pada suhu 70 °C selama 15 menit. Kemudian ditambahkan larutan kitosan kedalam campuran PVA/GO dan diaduk selama 180 menit pada suhu 70 °C. Setelah terlihat homogen, membran dituang ke cetakan dan dibiarkan sampai kering dan terkelupas dari cetakan. Selanjutnya membran diikat silang dengan asam sulfat dengan proses yang telah dijelaskan sub bab 4.2 Membran yang terbentuk berwarna hitam, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.10.



Gambar 4.10 Membran komposit PVA/Kitosan/GO, (A) GO 0 %, (B) GO 0,5 %, (C) GO 1 %, (D) GO 1,5 % dan (E) GO 2 %

Dilakukan beberapa uji untuk mengetahui perilaku membran terhadap variasi penambahan GO diantaranya uji *Water Uptake*, uji *Methanol Uptake* dan uji konduktivitas proton.

#### 4.5 Water Uptake dan Methanol Uptake

Dilakukan uji *water uptake* dan *methanol uptake* terhadap membran komposit PVA/Kitosan/GO untuk mengetahui seberapa besar kemampuan membran dalam menyerap air dan metanol. Membran kering ditimbang dan dinyatakan sebagai berat kering ( $W_{dry}$ ) selanjutnya membran direndam dalam aqua DM dan metanol 5 % pada kondisi ruang selama 24 jam. Setelah 24 jam membran dibersihkan dengan tisu lalu ditimbang dan dinyatakan sebagai berat basah ( $W_{wet}$ ). Kemudian persen *water uptake* / *methanol uptake* dihitung menggunakan persamaan 2.4.

Tabel 4.3 Menunjukkan nilai *water uptake* dan *methanol uptake* masing-masing membran komposit dengan variasi 0-2 % GO. Proton yang melalui sebuah membran diangkut oleh molekul air diikuti juga lewatnya metanol selama pengoperasian. Pada



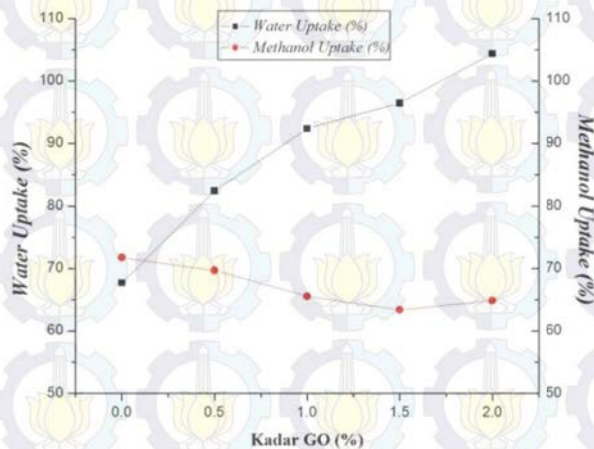
tabel tersebut persen *water uptake* meningkat dengan bertambah kadar GO dalam membran. Hal ini dikarenakan beberapa kemungkinan, kemungkinan yang pertama yaitu terjadinya agregasi GO didalam membran, yang kedua yaitu karena GO, PVA dan kitosan sama-sama bersifat hidrofilik maka terjadi interaksi antara gugus  $\text{-COOH}$  pada GO dengan gugus  $\text{-OH}$  pada PVA dan kitosan. (Lin dan Lu, 2013). Bertambahnya *water uptake* menunjukkan terjadinya pelebaran saluran ion, sehingga membuka jalan untuk transportasi air dan metanol (Chien dkk., 2013). Tekstur membran berubah setelah proses perendaman yaitu menjadi lebih besar dan lunak. Penyebabnya karena membran mengandung gugus hidrofilik, sehingga menyerap banyak air (Wan dkk., 2003).

Tabel 4.3 Hasil uji *water uptake* dan *methanol uptake*

Variasi GO dalam membran komposit (%)	Water Uptake (%)	Methanol Uptake (%)
0	67,68	71,74
0,5	82,44	69,67
1	92,37	65,55
1,5	96,47	63,37
2	104,38	64,86

Persen *methanol uptake* berpengaruh pada kemampuan membran menyerap metanol, sehingga dapat diprediksikan nilai permeabilitas metanol suatu membran. Permeabilitas metanol adalah lewatnya metanol kedalam suatu membran. Semakin banyak metanol yang melalui membran menyebabkan kinerja DMFC menurun, hal ini dikarenakan metanol berlebih yang menuju katoda dapat membanjiri katoda sehingga merusak rakitan elektroda (Alberti dkk., 2001) dan menyebabkan efisiensi bahan bakar berkurang. Persen *methanol uptake* yang ditunjukkan pada Tabel 4.3 menurun dengan bertambahnya kadar GO.

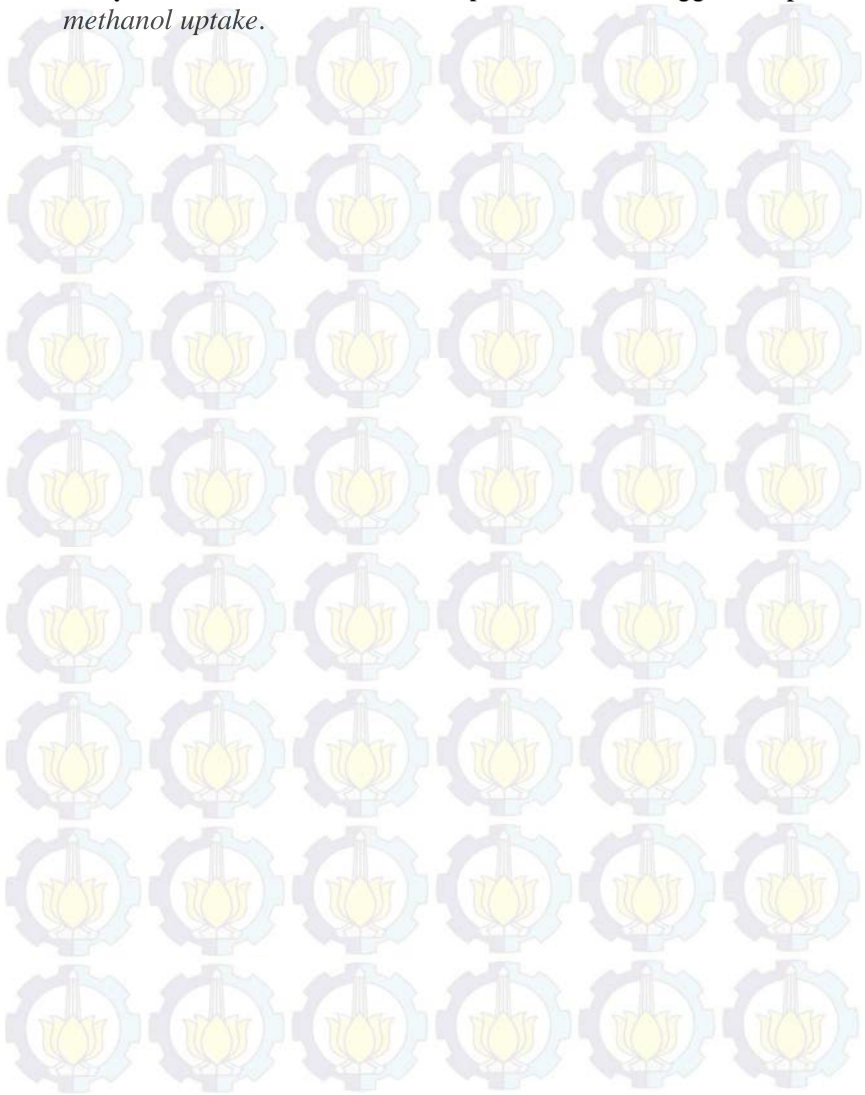
Meskipun nilainya menurun, nilai persen *methanol uptake* yang dihasilkan pada variasi kadar GO seluruhnya masih diatas 50 %, nilai ini dianggap masih terlalu besar untuk kemampuan menyerap metanol. Sehingga dapat disimpulkan nilai permeabilitas metanol untuk membran komposit ini juga besar. Oleh karena itu tidak dilakukan uji permeabilitas metanol.



Gambar 4.11 Grafik *water uptake* dan *methanol uptake* terhadap kadar GO

Gambar 4.11 Menunjukkan tren yang hampir sama antara *water uptake* dan *methanol uptake*. Persen *water uptake* berbanding lurus dengan penambahan kadar GO sedangkan persen *methanol uptake* berbanding terbalik dengan kadar GO. Menurut Wang (2008) penambahan GO dapat meningkatkan afinitas terhadap air dalam membran komposit PVA/kitosan. Namun penambahan GO juga berdampak pada penurunan afinitas terhadap metanol. Adanya peningkatan afinitas terhadap air dan penurunan afinitas terhadap metanol menyebabkan tingginya persen *water uptake* dan rendahnya persen *methanol uptake*. Karena GO mempunyai sifat hidrofilik. Sifat hidrofilik ini yang

menyebabkan afinitas *water uptake* lebih tinggi daripada *methanol uptake*.



## DAFTAR PUSTAKA

- Agoumba, D. (2004). –Reduction of Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) ”. Ph.D. Thesis, University of Alabama.
- Ahmed M, Dincer I. (2011). –A review on methanol crossover in direct methanol fuel cells: challenges and achievements”. *Int J. Energy Res* ;35:1213-28.
- Akhadi M, (2009). –Ekologi Energi Mengenali Dampak Lingkungan dalam Pemanfaatan Sumber – sumber Energi”. Penerbit Graha Ilmu Yogyakarta.
- Alberti, G., Casciola, M., Massinelli, L., & Bauer, B. (2001). –Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110–160 °C)”. *Journal of Membrane Science*, 185(1), 73-81.
- Alberti, G., & Casciola, M. (2003). –Composite membranes for medium-temperature PEM fuel cells”. *Annual Review of Materials Research*, 33(1), 129-154.
- Banerjee, S., K Kar, K., & K Das, M. (2014). –Electrolyte Membranes for Fuel Cells: Synthesis, Characterization and Degradation Analysis”. *Recent Patents on Materials Science*, 7(3), 173-203
- Barbir, F. (2012). *PEM fuel cells: theory and practice*. Academic Press.
- Carrette, L., Friedrich, K. A., & Stimming, U. (2000). –Fuel cells: principles, types, fuels, and applications”. *Chem Phys Chem*, (1), 162-193.



- Chen S, Zhu J, Wu X, Han Q, Wang X. (2011). –Graphene oxidee MnO<sub>2</sub> nanocomposites for supercapacitors”. *ACS Nano*; 4:28 22-30.
- Chien, H. C., Tsai, L. D., Huang, C. P., Kang, C. Y., Lin, J. N., & Chang, F. C. (2013). –Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high-performance direct methanol fuel cells”. *international journal of hydrogen energy*, 38(31), 13792-13801.
- Choi, B. G., Hong, J., Park, Y. C., Jung, D. H., Hong, W. H., Hammond, P. T., & Park, H. (2011). –Innovative polymer nanocomposite electrolytes: nanoscale manipulation of ion channels by functionalized graphenes”. *ACS nano*, 5(6), 5167-5174.
- Dimitrova, P., Friedrich, K. A., Vogt, B., & Stimming, U. (2002). –Transport properties of ionomer composite membranes for direct methanol fuel cells”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 532(1), 75-83.
- Direktorat Jenderal Listrik dan Pemanfaatan Energi. (2006). “Kebijakan Pemerintah dalam Pengembangan Bioenergi”. Bandung: Seminar Salman Nature Expo II .
- Geim AK, Novoselov KS. (2007). –The rise of grapheme”. *Nat Mater* ;6:1 83-91.
- Goodenough, J. B., Hamnett, A., Kennedy, B. J., Manoharan, R., & Weeks, S. A. (1990). –Porous carbon anodes for the direct methanol fuel cell—I. The role of the reduction method for carbon supported platinum electrodes”. *Electrochimica Acta*, 35(1), 199-207.

- Gurunathan, S., Han, J. W., Dayem, A. A., Eppakayala, V., & Kim, J. H. (2012). Oxidative stress-mediated antibacterial activity of graphene oxide and reduced graphene oxide in *Pseudomonas aeruginosa*. *International journal of nanomedicine*, 7, 5901.
- Hartanto S, Handayani S, Marlina L dan Latifah. (2007). –Pengaruh Silika pada Membran Elektrolit berbasis PEEK”. *Jurnal Sains Materi Indonesia*.
- Hou, P. X., Liu, C., & Cheng, H. M. (2008). Purification of carbon nanotubes. *Carbon*, 46(15), 2003-2025.
- Jay Pandey, Fasil Qayoom Mir, Anupam Shukla. (2014). J. Hydrogen Energy.39. 9473-9481
- Jiang, Z., Zhao, X., & Manthiram, A. (2013). Sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with sulfonated graphene oxide fillers for direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(14), 5875-5884.
- Kelley, S. C., Deluga, G. A., & Smyrl, W. H. (2000). –A miniature methanol/air polymer electrolyte fuel cell”. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3(9), 407-409.
- Kim, D. S., Park, H. B., Rhim, J. W., & Lee, Y. M. (2004). –Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO<sub>2</sub> hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications”. *Journal of membrane science*, 240(1), 37-48.
- Kim, T. K., Kang, M., Choi, Y. S., Kim, H. K., Lee, W., Chang, H., & Seung, D. (2007). –Preparation of Nafion-sulfonated clay nanocomposite membrane for direct

menthol fuel cells via a film coating process". *Journal of power sources*, 165(1), 1-8.

Knuutinen, U., & Norrman, A. (2000, October). –Wax analysis in conservation objects by solubility studies, FTIR and DSC". In *Proceedings of the 15th World Conference on Nondestructive Testing*.

Kuila, T., Khanra, P., Bose, S., Kim, N. H., Ku, B. C., Moon, B., & Lee, J. H. (2011). –Preparation of water-dispersible graphene by facile surface modification of graphite oxide". *Nanotechnology*, 22(30), 305710.

Lin, C. W., & Lu, Y. S. (2013). –Highly ordered graphene oxide paper laminated with a Nafion membrane for direct methanol fuel cells". *Journal of Power Sources*, 237, 187-194.

Liu, J. G., Zhao, T. S., Liang, Z. X., & Chen, R. (2006). –Effect of membrane thickness on the performance and efficiency of passive direct methanol fuel cells". *Journal of Power Sources*, 153(1), 61-67.

Liu, Y., Wang, J., Zhang, H., Ma, C., Liu, J., Cao, S., & Zhang, X. (2014). –Enhancement of proton conductivity of chitosan membrane enabled by sulfonated graphene oxide under both hydrated and anhydrous conditions". *Journal of Power Sources*, 269, 898-911.

Li, C., Sun, G., Ren, S., Liu, J., Wang, Q., Wu, Z., ... & Jin, W. (2006). –Casting Nafion–sulfonated organosilica nanocomposite membranes used in direct methanol fuel cells". *Journal of membrane science*, 272(1), 50-57.

Li, L., Xu, L., & Wang, Y. (2003). "Novel proton conducting composite membranes for direct methanol fuel cell". *Materials Letters*, 57(8), 1406-1410.

Li, Y., Tang, L., & Li, J. (2009). Preparation and electrochemical performance for methanol oxidation of pt/graphene nanocomposites. *Electrochemistry Communications*, 11(4), 846-849.

Munawaroh, K., & Hastuti, E. (2013). "Electrical properties of  $\text{CaCO}_3$  filled chitosan-PVA membranes".

Neergat, M., Friedrich, K.A. & Stimming, U. 2003. New materials for DMFC MEAs. In Vielstrich, W., Gasteiger, H.A. & Lamm, A. "Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications". Volume 4. West Sussex. John Wiley & Sons, Ltd.

Ngah, W. W., & Fatinathan, S. (2006). "Chitosan flakes and chitosan-GLA beads for adsorption of p-nitrophenol in aqueous solution". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 277(1), 214-222.

Nur, A, M. (2014). —Pengaruh Modifikasi Silan terhadap Sifat Konduktivitas Proton dan Permeabilitas Metanol dari Membran Komposit Kitosan-Montmorillonit pada *Direct Methanol Fuel Cell*". Tesis. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya

Osifo, P. O., & Masala, A. (2010). "Characterization of direct methanol fuel cell (DMFC) applications with  $\text{H}_2\text{SO}_4$



- modified chitosan membrane". *Journal of Power Sources*, 195(15), 4915-4922.
- Paneri, A., Heo, Y., Ehlert, G., Cottrill, A., Sodano, H., Pintauro, P., & Moghaddam, S. (2014). Proton selective ionic graphene-based membrane for high concentration direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 467, 217-225.
- Peighambardoust, S.J., Rowshanzamir, S., Amjadi, M. (2010). —Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications". *International Journal oh Hydrogen Energy*. 35. Vol : 9349-9384.
- Putu, A.W. (2007). —Pembuatan Kitosan dari Kulit Udang Windu". Lampung: Universitas Lampung
- Ramadhan, L.O.A.N., C.L. Radiman., V. Suendo., D. Wahyuningrum., S. Valiyaveettil. (2012). —Synthesis and characterization of polyelectrolyte complex N-succinylchitosan-chitosan for proton exchange membrane". *Procedia Chemistry*, 114-122
- Rama, dkk. (2007). —Menghasilkan Biodiesel Murah Mengatasi Polusi dan Kelangkaan BBM". Jakarta: PT Argo Media Pustaka.
- Ren, X., Zelenay, P., Thomas, S., Davey, J., & Gottesfeld, S. (2000). —Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory". *Journal of Power Sources*, 86(1), 111-116.
- Roelofs K.S. (2010). —Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) Based Membranes For Direct Ethanol Fuel Cells", Disertasi S3 Fakultas Energi dan Bioteknik, Stuttgart Universitas.

Savadogo, O. (2004). –Emerging membranes for electrochemical systems: Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications”. *Journal of Power Sources*, 127(1), 135-161.

Schultz, T., Zhou, S., & Sundmacher, K. (2001). –Current status of and recent developments in the direct methanol fuel cell”. *Chemical Engineering & Technology*, 24(12), 1223-1233.

Shanmugam, S., Viswanathan, B., & Varadarajan, T. K. (2006). –Synthesis and characterization of silicotungstic acid based organic–inorganic nanocomposite membrane”. *Journal of membrane science*, 275(1), 105-109.

Shao, Z. G., & Hsing, I. M. (2002). –Nafion membrane coated with sulfonated poly (vinyl alcohol)-Nafion film for direct methanol fuel cells”. *Electrochemical and solid-state letters*, 5(9), A185-A187.

Suhada, A. (2001), *Fuel Cell sebagai Penghasil Energi Abad 21*, Jurnal Teknik Mesin Fakultas Teknologi Industri Jurusan Teknik Mesin Universitas Kristen Petra Surabaya.

Tseng, C. Y., Ye, Y. S., Cheng, M. Y., Kao, K. Y., Shen, W. C., Rick, J., ... & Hwang, B. J. (2011). –Sulfonated polyimide proton exchange membranes with graphene oxide show improved proton conductivity, methanol crossover impedance, and mechanical properties”. *Advanced Energy Materials*, 1(6), 1220-1224.

- Wang Jingtao, Xiaohong Zheng, Hong Wu, Bin Zheng. (2008). —Effect of zeolites on chitosan/zeolite hybrid membranes for direct methanol fuel cell”. *Journal of Power Sources*. Vol. 184. Hal 104-119
- Wan, Y., Creber, K.A.M., Peppley, B., Bui, V.T. (2003). —Ionic conductivity of chitosan membranes”. *Polymer*, 44, 1057-1065.
- Xue, C., Zou, J., Sun, Z., Wang, F., Han, K., & Zhu, H. (2014). —Graphite oxide/functionalized graphene oxide and polybenzimidazole composite membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(15), 7931-7939.
- Yamada, M., Yokota, M., Kaya, Satoh, S., Jonganurakkun, B., Nomizu, M., Nishi, N., (2005). —Preparation of novel bio-matrix by the complexation of DNA and metal ions”. *Polymer*, 46, 10102-10112.
- Yang, J. M., & Chiu, H. C. (2012). Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/chitosan blended membrane for alkaline direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 419, 65-71.
- Yang, J. M., & Wang, S. A. (2015). —Preparation of graphene-based poly (vinyl alcohol)/chitosan nanocomposites membrane for alkaline solid electrolytes membrane”. *Journal of Membrane Science*, 477, 49-57.
- Yang XM, Li LA, Shang SM, Tao XM. —Synthesis and characterization of layer-aligned poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposites”. *Polymer* 2010;51:3431-5.

Yang, Z., Coutinho, D., Feng, F., Ferraris, J. P., & Balkus Jr, K. (2004). –Novel Inorganic/Organic Hybrid Electrolyte Membranes”. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem*, 49(2), 599.

Zawodzinski, T. A., Derouin, C., Radzinski, S., Sherman, R. J., Smith, V. T., Springer, T. E., & Gottesfeld, S. (1993). –Water uptake by and transport through Nafion® 117 membranes”. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(4), 1041-1047.

Zhong, S., Cui, X., Dou, S., & Liu, W. (2010). –Preparation and characterization of self-crosslinked organic/inorganic proton exchange membranes”. *Journal of Power Sources*, 195(13), 3990-3995.

Zhou, W. J., Li, W. Z., Song, S. Q., Zhou, Z. H., Jiang, L. H., Sun, G. Q., ... & Tsiakaras, P. (2004). –Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells”. *Journal of Power Sources*, 131(1), 217-223.



## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa pengaruh komposisi terhadap perilaku membran komposit PVA/Kitosan/GO yang terikat silang asam sulfat sebagai berikut :

1. Pada uji mekanik, penambahan kitosan di dalam membran komposit meningkatkan *tensile strength*, dan penambahan PVA meningkatkan *break elongation*.
2. Penambahan PVA menyebabkan suhu dekomposisi / ketahanan termal membran komposit meningkat.
3. Bertambahnya Grafir Oksida dalam variasi 0-2 % dalam membran komposit PVA/Kitosan yang terikat silang asam sulfat menyebabkan nilai *water uptake* meningkat. Namun menurunkan nilai *methanol uptake* hingga penambahan 1,5 %.
4. Bertambahnya Grafir Oksida dalam membran komposit meningkatkan konduktivitas proton hingga penambahan 1,5 %, untuk selebihnya dapat menurunkan nilai konduktivitas proton.
5. Membran terbaik untuk aplikasi DMFC yaitu membran komposit PVA/Kitosan/GO dengan komposisi PVA:Kitosan = 3:3 dan variasi GO 1,5 % yang ditinjau dari nilai konduktivitasnya yaitu sebesar  $1,177 \times 10^{-3}$  S/cm.

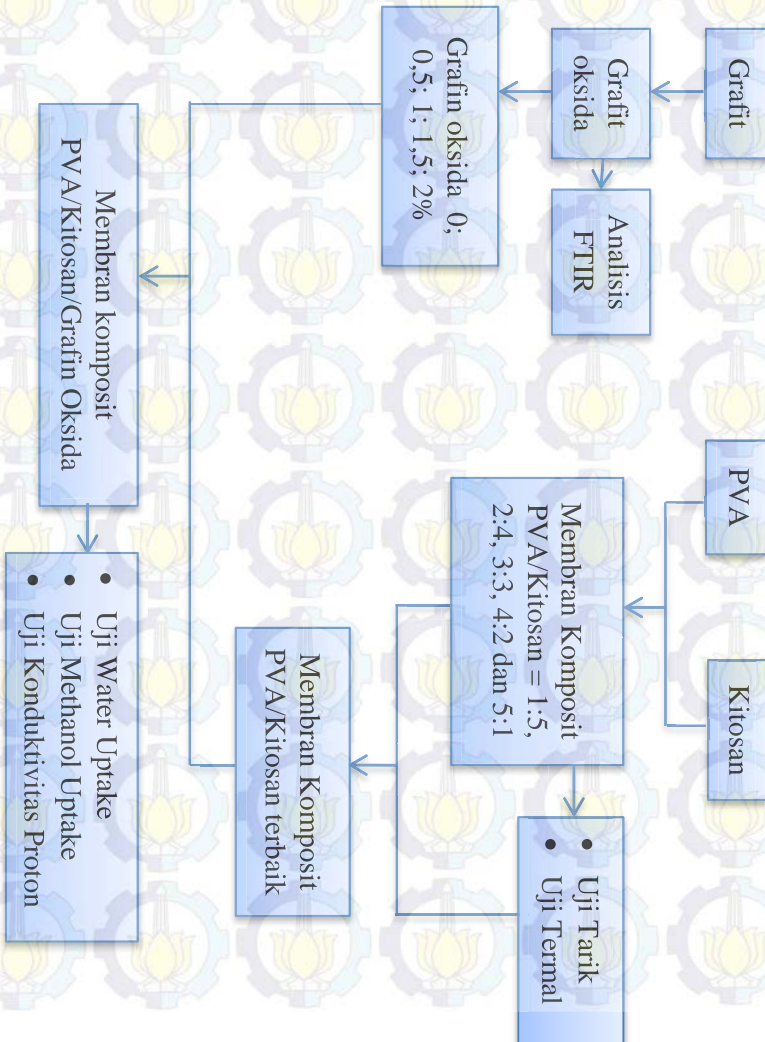
#### **5.2 Saran**

Saran untuk penelitian selanjutnya yaitu menambahkan bahan yang mampu menurunkan *water uptake* sehingga konduktivitas yang didapat akan tinggi namun tidak merusak antar muka membran.

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A .....	63
Lampiran B .....	64
Lampiran C .....	67
Lampiran D .....	69
Lampiran E .....	70
Lampiran F .....	71
Lampiran G .....	73
Lampiran H .....	78
Lampiran I .....	81
Lampiran J .....	83

## LAMPIRAN A SKEMA KERJA



## LAMPIRAN B PEMBUATAN LARUTAN

### 1. Pembuatan Larutan HCl 3 %

Pembuatan 50 mL larutan HCl 3 % menggunakan bahan larutan HCl 37 % dengan perhitungan sebagai berikut :

$$\begin{aligned} V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\ V_1 \times 37 \% &= 50 \text{ mL} \times 3 \% \\ V_1 &= 4,054 \text{ mL} \end{aligned}$$

Sehingga :

Dalam pembuatan larutan HCl 3 % dibuat dengan mengambil 4,1 mL HCl 37 % dan dimasukkan ke labu ukur 50 mL dan ditambahkan aqua DM sampai tanda batas.

### 2. Pembuatan Larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M

Pembuatan 250 mL larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M menggunakan bahan larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 % dengan perhitungan sebagai berikut :

$$M = \frac{98}{100} \times 1,84 \times 1000 \times \frac{1}{98} = 18,4 \text{ M}$$

Pembuatan larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, dengan perhitungan sebagai berikut :

$$\begin{aligned} V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\ V_1 \times 18,4 \text{ M} &= 250 \text{ mL} \times 0,5 \text{ M} \\ V_1 &= 6,79 \text{ mL} \end{aligned}$$

Sehingga :

Dalam pembuatan larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M dibuat dengan mengambil 6,8 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 % dan dimasukkan ke labu ukur 250 mL yang telah berisi beberapa mL aqua DM dan ditambahkan aqua DM sampai tanda batas.



### 3. Pembuatan Larutan $\text{CH}_3\text{COOH}$ 2 %

Pembuatan 500 mL larutan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  2 % menggunakan bahan larutan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  99,7 % dengan perhitungan sebagai berikut :

$$\begin{aligned} V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\ V_1 \times 99,7 \% &= 500 \text{ mL} \times 2 \% \\ V_1 &= 10,03 \text{ mL} \end{aligned}$$

Sehingga :

Dalam pembuatan larutan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  2 % dibuat dengan mengambil 10,1 mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  99,7 % dan dimasukkan ke labu ukur 500 mL dan ditambahkan aqua DM sampai tanda batas.

### 4. Pembuatan Larutan $\text{H}_2\text{O}_2$ 30 %

Pembuatan 25 mL larutan  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % menggunakan bahan larutan  $\text{H}_2\text{O}_2$  35 % dengan perhitungan sebagai berikut :

$$\begin{aligned} V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\ V_1 \times 35 \% &= 25 \text{ mL} \times 30 \% \\ V_1 &= 21,43 \text{ mL} \end{aligned}$$

Sehingga :

Dalam pembuatan larutan  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % dibuat dengan mengambil 21,5 mL bahan larutan  $\text{H}_2\text{O}_2$  35 % dan dimasukkan ke labu ukur 25 mL dan ditambahkan aqua DM sampai tanda batas.

### 5. Pembuatan Larutan $\text{CH}_3\text{OH}$ 5 M

Pembuatan 100 mL larutan  $\text{CH}_3\text{OH}$  5 M menggunakan bahan larutan  $\text{CH}_3\text{OH}$  99 % dengan perhitungan sebagai berikut :

$$M = \frac{99}{100} \times 0,79 \times 1000 \times \frac{1}{32} = 24,44 \text{ M}$$

Pembuatan larutan  $\text{CH}_3\text{OH}$  5 M, dengan perhitungan sebagai berikut :

$$\begin{aligned} V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\ V_1 \times 24,44 \text{ M} &= 100 \text{ mL} \times 5 \text{ M} \\ V_1 &= 20,46 \text{ mL} \end{aligned}$$

Sehingga :

Dalam pembuatan larutan  $\text{CH}_3\text{OH}$  5 M dibuat dengan mengambil 20,5 mL  $\text{CH}_3\text{OH}$  99 % dan dimasukkan ke labu ukur 100 mL dan ditambahkan aqua DM sampai tanda batas.

## LAMPIRAN C

### PERHITUNGAN DENSITAS PVA DAN KITOSAN

Diketahui:

- Massa kitosan = 0,1 gram
- Massa PVA = 0,2 gram
- Massa piknometer = 24,2865 gram
- Volume piknometer = 25 mL
- Massa pikno + n-heksana = 40,7825 gram
- Massa pikno + n-heksana + kitosan = 40,8224 gram
- Massa pikno + n-heksana + PVA = 40,8720 gram
- Pelarut yang digunakan yaitu n-heksana

#### 1. Densitas Pelarut

$$\begin{aligned}
 \text{Massa n-heksana} &= (\text{massa pikno} + \text{n-heksana}) - \text{massa pikno} \\
 &= 40,7824 \text{ gram} - 24,2865 \text{ gram} \\
 &= 16,4959 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Densitas n-heksana} &= \frac{\text{massa n-heksana}}{\text{volume n-heksana}} \\
 &= \frac{16,4959 \text{ gram}}{25 \text{ mL}} \\
 &= 0,66 \text{ gram/mL}
 \end{aligned}$$

#### 2. Densitas Kitosan

$$\begin{aligned}
 \text{Massa n-heksana} &= (\text{massa pikno} + \text{n-heksana} + \text{kitosan}) - \\
 &\quad \text{massa kitosan} - \text{massa pikno} \\
 &= 40,8224 \text{ gram} - 0,1 \text{ gram} - 24,2865 \text{ gram} \\
 &= 16,4359 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Volume n-heksana} &= \frac{\text{massa n-heksana}}{\text{densitas n-heksana}} \\
 &= \frac{16,4359 \text{ gram}}{0,66 \text{ gram/mL}} \\
 &= 24,9028 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Volume kitosan} &= \text{Volume pikno} - \text{volume n-heksana} \\
 &= 25 \text{ mL} - 24,9028 \text{ mL} \\
 &= 0,0971 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Densitas kitosan} &= \frac{\text{massa kitosan}}{\text{volume kitosan}} \\
 &= \frac{0,1 \text{ gram}}{0,0971 \text{ mL}} \\
 &= 1,029 \text{ gram/mL}
 \end{aligned}$$

### 3. Densitas PVA

$$\begin{aligned}
 \text{Massa n-heksana} &= (\text{massa pikno} + \text{n-heksana} + \text{PVA}) - \text{massa PVA} - \text{massa pikno} \\
 &= 40,8720 \text{ gram} - 0,2 \text{ gram} - 24,2865 \text{ gram} \\
 &= 16,3855 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Volume n-heksana} &= \frac{\text{massa n-heksana}}{\text{densitas n-heksana}} \\
 &= \frac{16,3855 \text{ gram}}{0,66 \text{ gram/mL}} \\
 &= 24,8265 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Volume PVA} &= \text{volume pikno} - \text{volume n-heksana} \\
 &= 25 \text{ mL} - 24,8265 \text{ mL} \\
 &= 0,1735 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Densitas PVA} &= \frac{\text{massa PVA}}{\text{volume PVA}} \\
 &= \frac{0,2 \text{ gram}}{0,1735 \text{ mL}} \\
 &= 1,153 \text{ gram/mL}
 \end{aligned}$$



### LAMPIRAN D

#### PERHITUNGAN MASSA KITOSAN DAN PVA DALAM MEMBRAN KOMPOSIT

- Tinggi membran yang diinginkan 0,025 cm
- Volume membran = (panjang x lebar x tinggi)  
= 16 cm x 8 cm x 0,025 cm  
= 3,2 cm<sup>3</sup> – 3,2 mL

Contoh perhitungan perbandingan PVA : Kitosan = 3:3

Massa = perbandingan x volume x densitas

- Massa PVA =  $\frac{3}{6} \times 3,2 \text{ mL} \times 1,1534 \text{ gram/mL} = 1,845 \text{ gram}$
- Massa kitosan =  $\frac{3}{6} \times 3,2 \text{ mL} \times 1,029 \text{ gram/mL} = 1,646 \text{ gram}$

Tabel D.1 Massa Kitosan dan PVA dalam membran Komposit

Perbandingan PVA : Kitosan	PVA	Kitosan
1:5	0,615 gram	2,744 gram
2:4	1,230 gram	2,195 gram
3:3	1,845 gram	1,646 gram
4:2	2,460 gram	1,098 gram
5:1	3,076 gram	0,549 gram

## LAMPIRAN E

### PERHITUNGAN MASSA GRAFIN OKSIDA DALAM MEMBRAN KOMPOSIT

Diketahui :

- Komposisi PVA : kitosan yang digunakan = 3 : 3
- Massa total (PVA+kitosan) sebanyak 3,491 gram

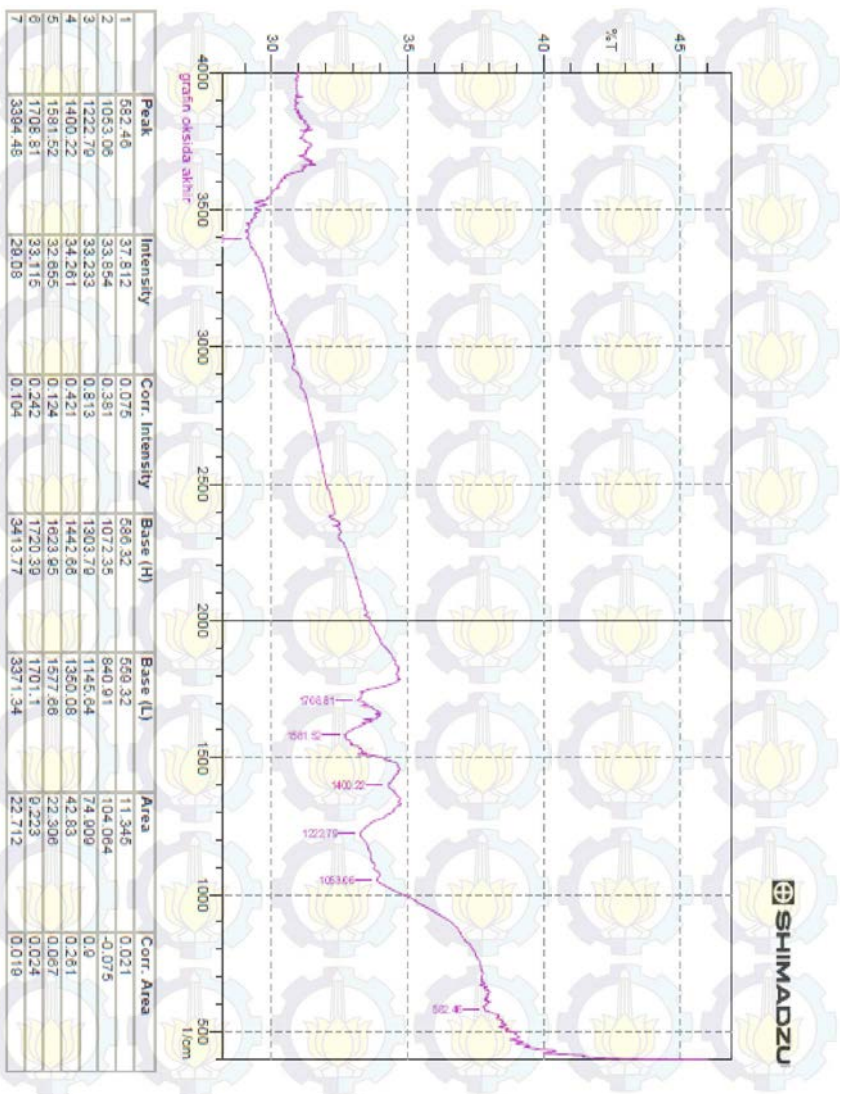
Perhitungan massa Grafin oksida dalam membran komposit

$$\text{Massa grafit oksida} = \frac{\% \times \text{massa total}}{100}$$

Tabel E.1 Massa Grafin Oksida dalam membran komposit

Kadar GO (%)	Massa GO (gram)
0	0
0,5	0,0185
1	0,0368
1,5	0,0535
2	0,0701

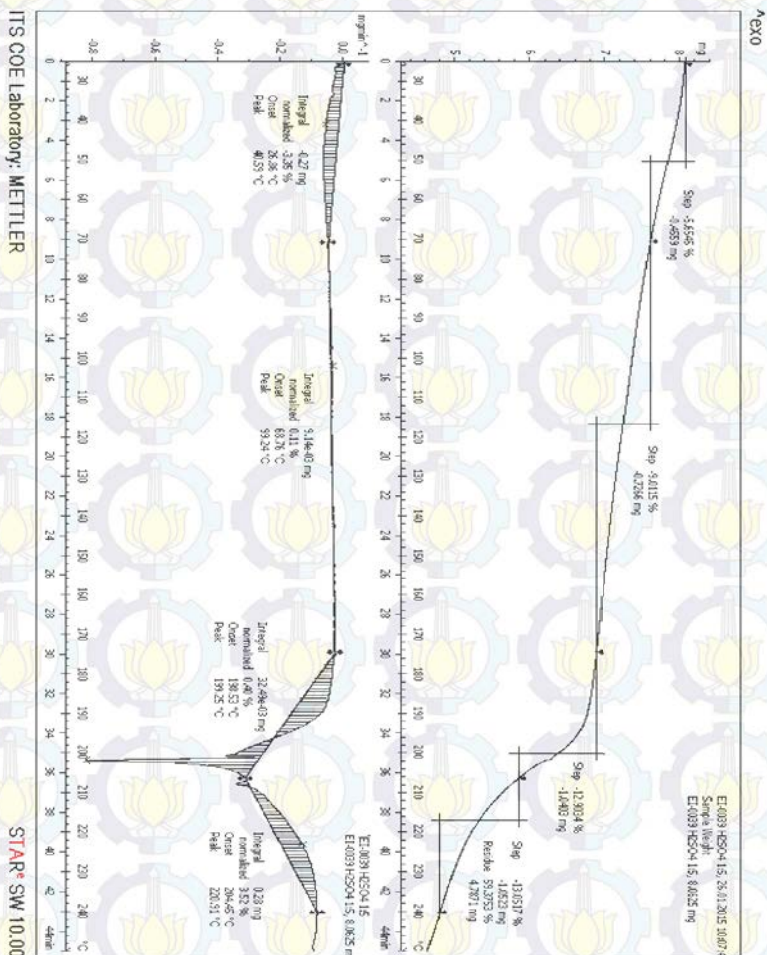
### Gambar F.1 Spektra Inframerah Grafit



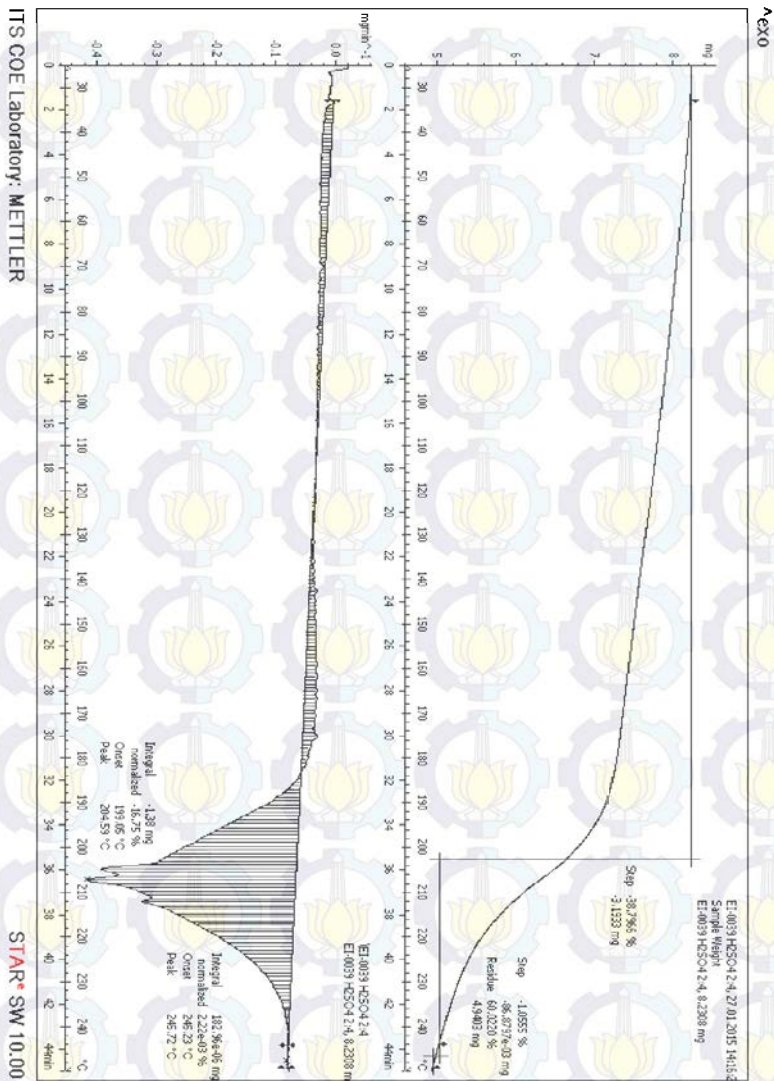
Gambar F.2 Spektra Inframerah Grafita Oksida



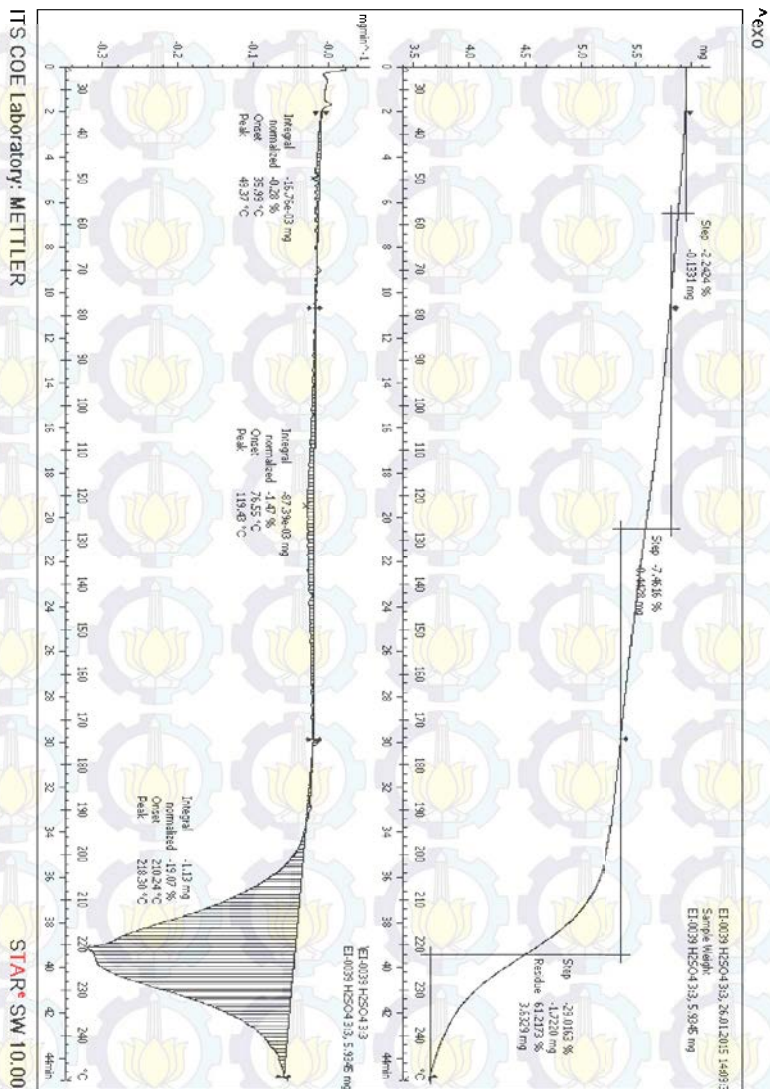
## LAMPIRAN G DATA TGA



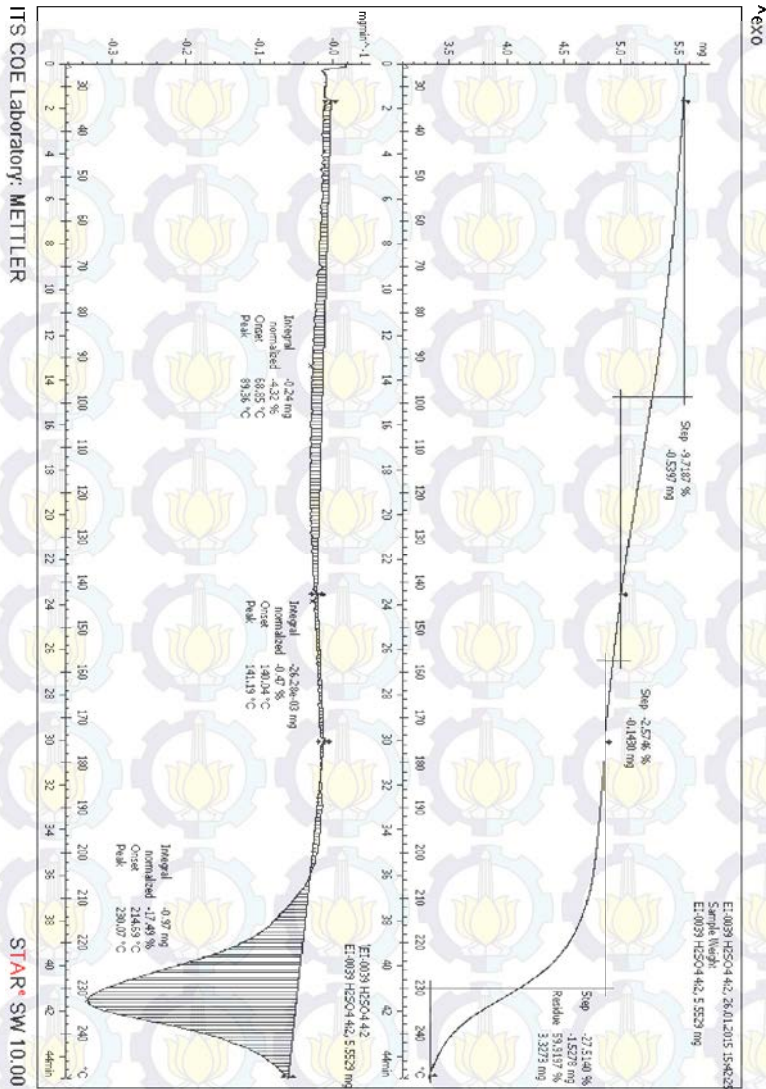
Gambar G.1 Termogram TGA membran komposit PVA : Kitosan  
= 1:5



Gambar G.2 Termogram TGA membran komposit PVA : Kitosan  
= 2:4

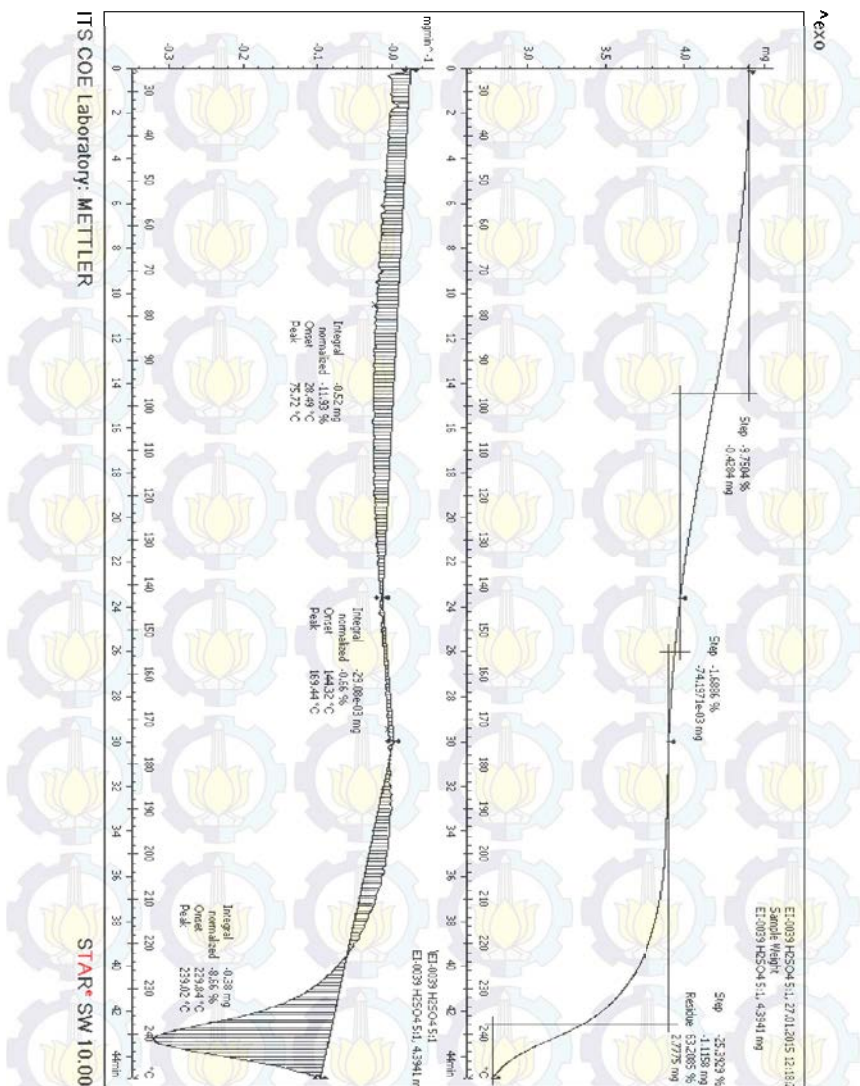


Gambar G.3 Termogram TGA membran komposit PVA : Kitosan  
= 3:3



Gambar G.4 Termogram TGA membran komposit PVA : Kitosan  
= 4:2

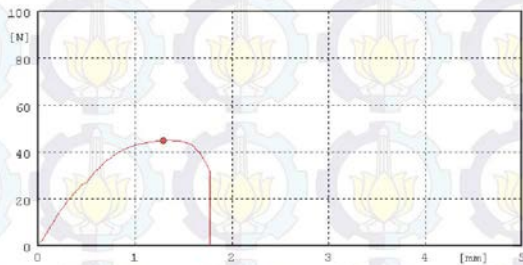




Gambar G.5 Termogram TGA membran komposit PVA : Kitosan = 1:5

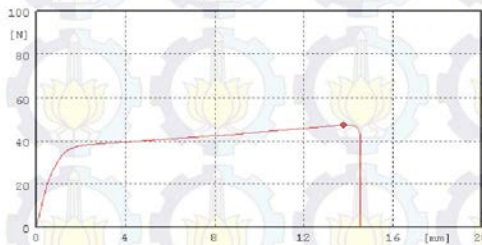
LAMPIRAN H  
DATA UJI TARIK

Sample No.	J	Break Elong %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elong %	Max. Stress MPa	Max. Energy N/mm	Break Stress MPa	Width mm	Thick mm
1		2.95	4.56	1932.4	26.1	2.2	26.1	3.86	10.4	6.9	0.3
Ave.		2.95	4.56	1932.4	26.1	2.2	26.1	3.86	10.4	6.9	0.3
Std dev.		0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0



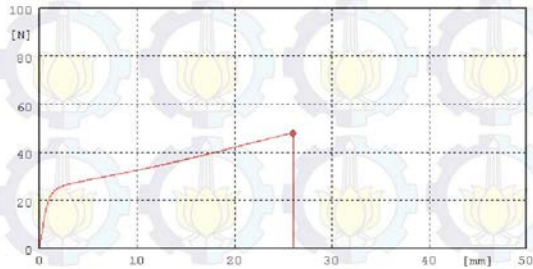
Gambar H.1 Data uji tarik membran komposit PVA:Kitosan = 1:5

Sample No.	J	Break Elong %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elong %	Max. Stress MPa	Max. Energy N/mm	Break Stress MPa	Width mm	Thick mm
1		24.25	4.83	1434.8	27.5	23.0	27.5	54.73	0.0	6.9	0.3
Ave.		24.25	4.83	1434.8	27.5	23.0	27.5	54.73	0.0	6.9	0.3
Std dev.		0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0



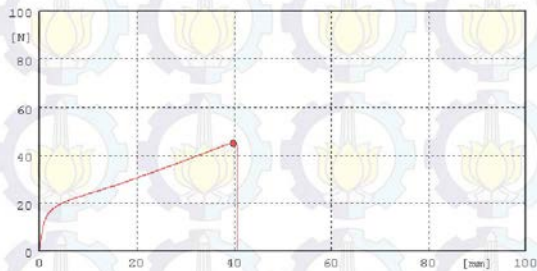
Gambar H.2 Data uji tarik membran komposit PVA:Kitosan = 2:4

Sample No.	J	Break Elong %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elong %	Max. Stress MPa	Max. Energy J/cm	Break Stress MPa	Width mm	Thick mm
1		43.45	4.69	915.3	27.8	43.3	27.8	88.73	24.7	6.9	0.3
Ave.		43.45	4.69	915.3	27.8	43.3	27.8	88.73	24.7	6.9	0.3
Std dev.		0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0

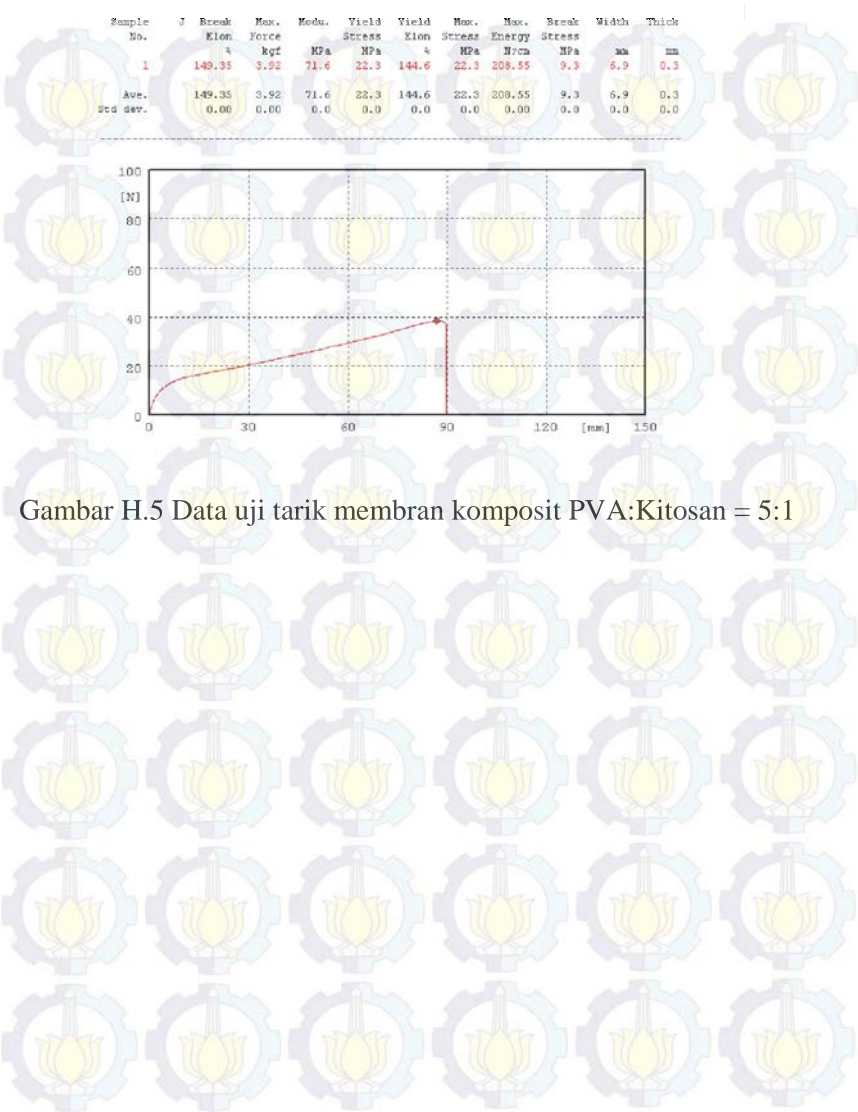


Gambar H.3 Data uji tarik membran komposit PVA:Kitosan = 3:3

Sample No.	J	Break Elong %	Max. Force kgf	Modu. MPa	Yield Stress MPa	Yield Elong %	Max. Stress MPa	Max. Energy J/cm	Break Stress MPa	Width mm	Thick mm
1		67.63	4.60	424.2	26.1	66.3	26.1	120.66	12.3	6.9	0.3
Ave.		67.63	4.60	424.2	26.1	66.3	26.1	120.66	12.3	6.9	0.3
Std dev.		0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0



Gambar H.4 Data uji tarik membran komposit PVA:Kitosan = 4:2



Gambar H.5 Data uji tarik membran komposit PVA:Kitosan = 5:1



## LAMPIRAN I

### PERHITUNGAN PERSEN *WATER UPTAKE* DAN *METHANOL UPTAKE*

#### 1. *Water Uptake* (WU)

Persentase *water uptake* dihitung menggunakan persamaan:

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \%$$

Dimana  $W_{wet}$  merupakan berat membran basah dan  $W_{dry}$  adalah berat membran kering

Contoh perhitungan :

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{0,0478 - 0,0262}{0,0262} \times 100 \% = 82,44 \%$$

Tabel I 1 Nilai *water uptake* membran komposit PVA/Kitosan/GO

Membran	$W_{dry}$ (gram)	$W_{wet}$ (gram)	<i>Water uptake</i> (%)
PVA/Kitosan/GO 0 %	0,0198	0,0332	67,68
PVA/Kitosan/GO 0,5 %	0,0262	0,0478	82,44
PVA/Kitosan/GO 1 %	0,0459	0,0883	92,37
PVA/Kitosan/GO 1,5 %	0,0426	0,0837	96,47
PVA/Kitosan/GO 2 %	0,0163	0,0326	104,38

## 2. *Methanol uptake* (MU)

Persentase *methanol uptake* dihitung menggunakan persamaan:

$$\text{Methanol uptake (\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \%$$

Dimana  $W_{wet}$  merupakan berat membran basah dan  $W_{dry}$  adalah berat membran kering

Contoh perhitungan :

$$\text{Methanol uptake (\%)} = \frac{0,0621 - 0,0366}{0,0366} \times 100 \% = 69,67 \%$$

Tabel I.2 Nilai *methanol uptake* membran komposit PVA/Kitosan/GO

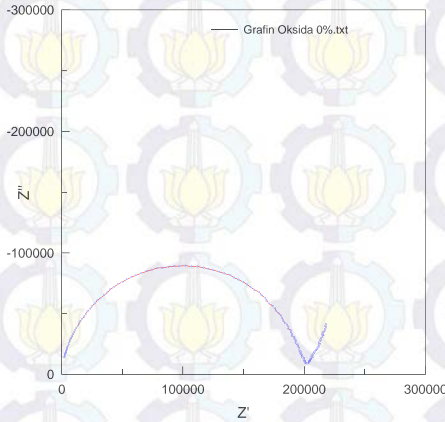
Membran	$W_{dry}$ (gram)	$W_{wet}$ (gram)	<i>Methanol uptake</i> (%)
PVA/Kitosan/GO 0 %	0,0414	0,0711	71,74
PVA/Kitosan/GO 0,5 %	0,0366	0,0621	69,67
PVA/Kitosan/GO 1 %	0,0328	0,0543	65,55
PVA/Kitosan/GO 1,5 %	0,0486	0,0794	63,37
PVA/Kitosan/GO 2 %	0,0461	0,0760	64,86

## LAMPIRAN J

### PERHITUNGAN KONDUKTIVITAS PROTON ( $\sigma$ )

Tabel J.1 Data nilai konduktivitas proton

Kadar GO dalam Membran Komposit PVA/Kitosan (%)	Nilai Konduktivitas Proton (S/cm)	Nilai Konduktivitas Rata-rata (S/cm)
0	198200	199400
	188600	
	211400	
	246800	
0,5	251335	248000
	245865	
	102251	
	104510	
1	103559	103440
	78321	
	79325	
	73921	
1,5	118270	77189
	119990	
	119880	
2		119380



$$R = 199400 \, \Omega$$

$$L = 0,03775 \, \text{cm}$$

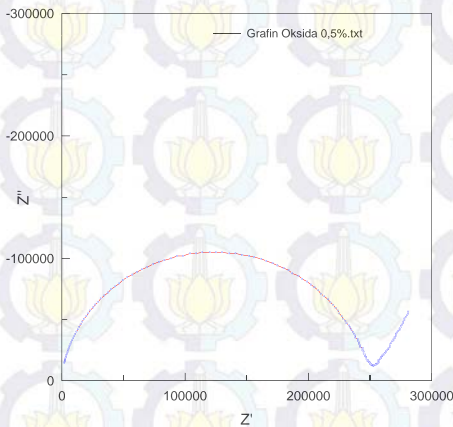
$$\sigma = \frac{d}{R \times s \times L}$$

$$= \frac{1,5 \, \text{cm}}{199470 \, \Omega \times 0,4 \, \text{cm} \times 0,03775 \, \text{cm}}$$

$$= 49,82 \times 10^{-5} \, \text{S/cm}$$

$$= 0,4982 \times 10^{-3} \, \text{S/cm}$$

Gambar J.1 Kurva *Nyquist* membran  
PVA/Kitosan/GO 0 %



$$R = 248000 \, \Omega$$

$$L = 0,02425 \, \text{cm}$$

$$\sigma = \frac{d}{R \times s \times L}$$

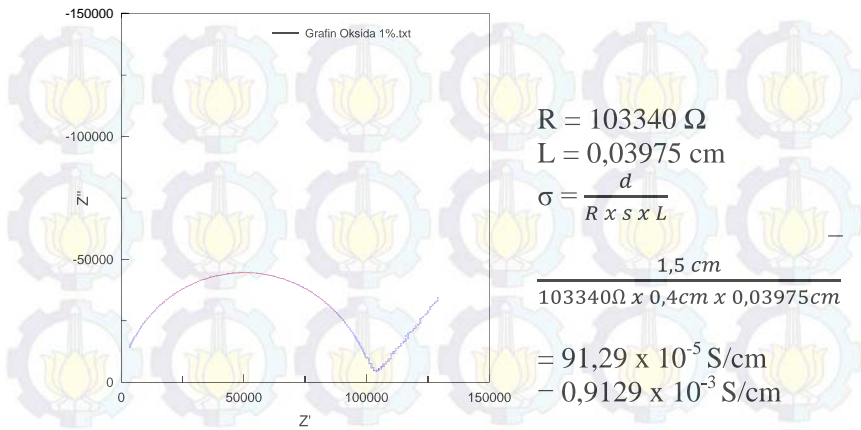
$$= \frac{1,5 \, \text{cm}}{248000 \, \Omega \times 0,4 \, \text{cm} \times 0,02425 \, \text{cm}}$$

$$= 62,35 \times 10^{-5} \, \text{S/cm}$$

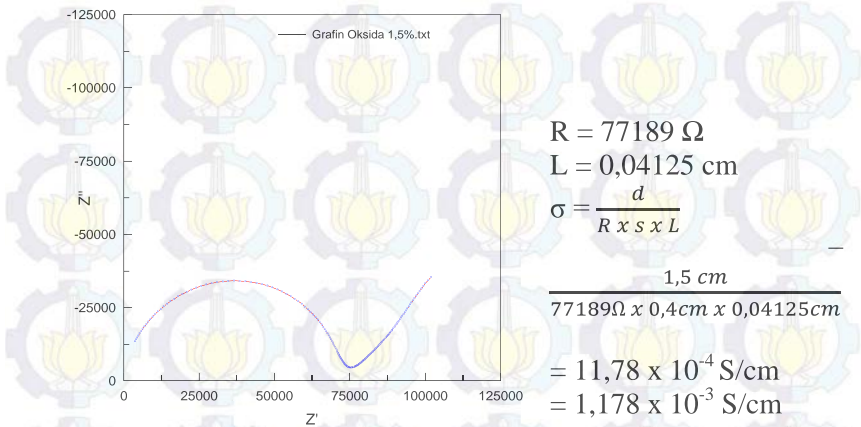
$$= 0,6235 \times 10^{-3} \, \text{S/cm}$$

Gambar J. 2 Kurva *Nyquist* membran  
PVA/Kitosan/GO 0,5 %

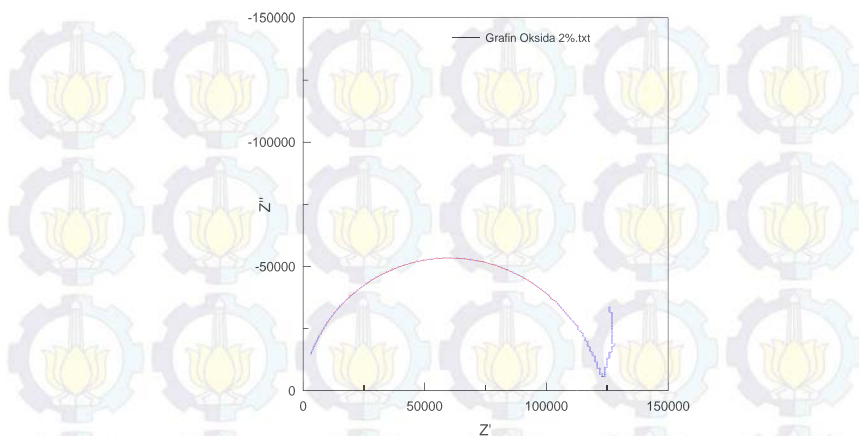




Gambar J.3 Kurva Nyquist membran  
PVA/Kitosan/GO 1 %



Gambar J.4 Kurva Nyquist membran  
PVA/Kitosan/GO 1,5 %



Gambar J.5 Kurva Nyquist membran PVA/Kitosan/GO 2 %

$$R = 119380 \, \Omega$$

$$L = 0,04625 \, \text{cm}$$

$$\sigma = \frac{d}{R \times s \times L} = \frac{1,5 \, \text{cm}}{119380 \, \Omega \times 0,4 \, \text{cm} \times 0,04625 \, \text{cm}}$$

$$= 67,92 \times 10^{-5} \, \text{S/cm}$$

$$= 0,6792 \times 10^{-3} \, \text{S/cm}$$